

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ALFREDO CALIXTO

**DESENVOLVIMENTO “IN SITU” DE INTERMETÁLICOS Fe-Al EM SUPERFÍCIES
DE AÇO CARBONO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA DE
PÓS DE FERRO E ALUMÍNIO MISTURADOS.**

CURITIBA
2010

ALFREDO CALIXTO

**DESENVOLVIMENTO “IN SITU” DE INTERMETÁLICOS Fe-AI EM SUPERFÍCIES
DE AÇO CARBONO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA DE
PÓS DE FERRO E ALUMÍNIO MISTURADOS.**

Tese apresentada como requisito para obtenção
do título de Doutor em Engenharia Mecânica, do
curso de doutorado em engenharia mecânica da
UFPR, na área de concentração de manufatura.

Orientador: Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes.

CURITIBA

2010

TERMO DE APROVAÇÃO

ALFREDO CALIXTO

DESENVOLVIMENTO IN SITU DE INTERMETÁLICOS FE-AL EM SUPERFÍCIES DE AÇO CARBONO COM PÓS DE FERRO E ALUMÍNIO MISTURADOS E APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Engenharia Mecânica, área de concentração Mecânica, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli
Universidade Federal de Santa Catarina
Examinador externo



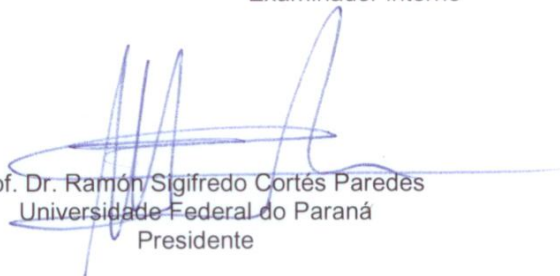
Prof. Dr. Sergei Anatolyevitch Paschuk
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Examinador externo



Profª. Drª. Thais Helena S. Flores-Sahagun
Universidade Federal do Paraná
Examinadora interna



Prof. Dr. Paulo Victor Prestes Marcondes
Universidade Federal do Paraná
Examinador interno



Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes
Universidade Federal do Paraná
Presidente

Curitiba, 10 de setembro de 2010.

AGRADECIMENTOS

Ao PG-Mec – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná por viabilizar a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica;

Ao Labats – Laboratório de Aspersão Térmica, pela autorização concedida para utilizar suas instalações em todas as etapas necessárias à realização dos revestimentos das amostras;

Ao LaMaTS – Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais, pela autorização concedida para utilizar suas instalações em todas as etapas da preparação das amostras para análises metalográficas;

Ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, pela realização de análises microscópicas;

Aos amigos Oscar, Hélio Padilha, Osvaldo Branco e Adriano Langendik, pela ajuda nas diversas etapas dos procedimentos;

Aos meus irmãos, Nassim e Eduardo pela verdadeira e sincera amizade;

À Ana, minha esposa, que sempre me ajudando, abdicou de tantas horas de convivência para que este trabalho fosse realizado;

Ao Rafael e à Giovana, meus filhos, e a Luciana, minha neta, que por pertencerem ao futuro, me dão forças para construir o presente;

Aos meus pais, Saleme e Carminha, e à tia Alice pelo incondicional apoio e exemplo de vida;

E a Deus, pela vida.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Ao Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes, que em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho, dedicou seu tempo, conhecimento e experiência de maneira incondicional, justa e honesta, cumprindo de forma valiosa a função de orientador, e com amizade, respeito e consideração sempre me incentivou a persistir neste trabalho, dedico meu sincero e especial agradecimento.

EPÍGRAFE

Quando o Homem se dedica conscientemente, com decência, a realizar os seus objetivos, sua energia e sua fonte de vida aumentam; ele suporta as dificuldades com coragem, superando-as.

Se, pelo contrário, o Homem não tem objetivos bem delineados, está sempre dividido, indeciso, sua vida se transforma em ansiedade, angústia, medo e negação de si mesmo.

Leocádio José Correa

RESUMO

Compostos intermetálicos Fe-Al são ligas que podem apresentar combinações de importantes características, tais como, baixa densidade, boa resistência mecânica e boa resistência à corrosão. Isto justifica o interesse que muitos segmentos do setor produtivo têm demonstrado no desenvolvimento de novas tecnologias para sua obtenção, particularmente a indústria do petróleo que sofre consideráveis perdas relacionadas à corrosão naftênica. Os processos atualmente conhecidos para a obtenção de compostos intermetálicos Fe-Al, não são viáveis para utilização em campo ou tem custos elevados ou ainda apresentam, simultaneamente, essas duas limitações. Objetivando superar essas limitações, experimentou-se neste trabalho a aplicação, por meio de aspersão térmica a chama oxiacetilênica, de diferentes proporções de misturas de pós de ferro e de alumínio sobre substratos de aço carbono, analisando-se, em cada caso, a formação de intermetálicos Fe-Al durante o processo de deposição dessas misturas. Esses revestimentos foram analisados com a utilização de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva e foi constatada, em todas as amostras, a formação de compostos intermetálicos Fe-Al, porém de forma descontínua e não homogênea. Assim, neste trabalho foi concluído que é possível formar intermetálicos Fe-Al a partir da aspersão térmica a chama oxiacetilênica de misturas de pós de ferro e de alumínio sobre substratos de aço carbono, sem refusão ou tratamento térmico posterior. No entanto, são necessários aprimoramentos no processo para que esses compostos intermetálicos desenvolvam-se de forma homogênea e contínua. Devidamente aprimorado, o processo poderá ser útil para uso nas indústrias de petróleo e outras que necessitem reduzir certos processos de corrosão em aços carbono.

Palavras-chave: Aspersão Térmica. Intermetálicos Fe-Al. Controle de Corrosão.

ABSTRACT

Fe-Al Intermetallic compounds are alloys that may present combinations of important characteristics such as low density, good mechanical resistance and good corrosion resistance. This justifies the interest that many areas of the productive sector has been demonstrating in the development of new technologies, specially the oil industry that has been enduring considerable losses related to the naphthenic corrosion. The processes currently known to obtain Fe-Al intermetallic compounds are not practicable to use in oil- fields, costs are too high or both, they present these two limitations. Aiming to overcome these limitations, in this work it was tested the application through oxy acetylenic flame thermal spray process, different proportions of mixtures of powders of Fe and Al on carbon steel substratum, analyzing, in these cases, the Fe-Al intermetallic compounds formation throughout the process of deposition of these mixtures. These coatings were analyzed with the use of optical microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersion spectroscopy and it was observed in all samples the formation of Fe-Al intermetallic compounds, though in a discontinuous and non-homogeneous form. Therefore, in this work it was concluded that it is possible to form Fe-Al intermetallic through the use of oxy acetylenic flame thermal spray of mixtures of powders of iron and aluminium on substratum of carbon steel without remelt or further thermal treatment. Nevertheless, to accomplish the development of intermetallics in a homogeneous and continuous form, some improvements in the process are needed. When improved, the process may be useful in the oil and other industries that need to reduce certain corrosion processes on carbon steels.

Key words: Thermal Spray. Fe-Al Intermetallics. Corrosion Control.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação esquemática de difusão: a- por lacuna; b- intersticial; (GUY, 1980). ..22	22
Figura 2: Diagramas de fases Fe-Al (MASSALSKI, 1990).26	26
Figura 3: Característica do revestimento aplicado por AT; (KREPSKI, 1993).32	32
Figura 4: (a) Unidade de Controle e Regulagens; (b) Pistola a chama.34	34
Figura 5: Equipamentos e instalações para aspersão a arco elétrico (PAREDES et al., 2003). ...36	36
Figura 6: Al sobre aço – AT a chama (a) e a arco elétrico (b) – (PAREDES, 1998).37	37
Figura 7: Aço carbono aluminizado em caixa (ASM HANDBOOK -1999)46	46
Figura 8: Estrutura do aço inoxidável alonizado.48	48
Figura 9: Estrutura do aço inoxidável aluminizado em caixa.48	48
Figura 10: Camada obtida por imersão em banho líquido (ASM HANDBOOK -1999).49	49
Figura 11: Amostras após imersão em banho líquido (KOBAYASHI et al., 2002).50	50
Figura 12: Microestrutura das amostras termicamente tratadas durante 1200 s.52	52
Figura 13: Microestrutura das amostras termicamente tratadas durante 3600 s.53	53
Figura 14: Perfis de microdureza - 873 K - 3600 s. - KOBAYASHI et al., (2002).55	55
Figura 15: Perfis de microdureza - 1373 K - 3600 s. - KOBAYASHI et al., (2002).56	56
Figura 16: Camadas tratadas termicamente - substrato de aço carbono (OKI, 1992).57	57
Figura 17: Difração de raio X – substrato de aço carbono (OKI, 1992).58	58
Figura 18: Resultados de microdureza vickers –substrato de aço carbono (OKI, 1992).59	59
Figura 19: Camadas tratadas termicamente – substrato de aço inoxidável (OK, 1992).60	60
Figura 20: Difração raio X – substrato de aço inoxidável (OKI, 1992)60	60
Figura 21: Microdureza vickers – substrato de aço inoxidável (OKI, 1992).61	61
Figura 22: Cabine de jateamento CMV 65 9075 E.64	64
Figura 23: Dispositivo para aspersão de amostras destinadas ao ensaio de dobramento.65	65
Figura 24: Pistola para a aspersão térmica a chama-pó 6P-II.66	66
Figura 25: Unidade alimentadora de pó sulzer metco - 5MPE.66	66
Figura 26: Aspersão térmica a chama oxiacetilênica – pó.68	68
Figura 27: Corpos de prova após a aspersão térmica a chama oxiacetilênica.68	68
Figura 28: Aspecto do corpo de prova aspergido.69	69
Figura 29: Chapas que sofreram ensaio de dobramento (aspersão 1).73	73
Figura 30: Chapas que sofreram ensaio de dobramento (aspersão 2).74	74
Figura 31: Chapas que sofreram ensaio de dobramento (aspersão 3).74	74
Figura 32: Amostra 3A – Substrato de aço e revestimento - MO - aumento 500x.75	75
Figura 33: Amostra 3B - Substrato de aço e revestimento – MO - aumento 100x e 500x.76	76
Figura 34: Amostra 3B - Substrato de aço, revestimento e baquelite – MO aumento 1000x.76	76
Figura 35: Amostras 3A e 3B – Revestimento e intermetálicos Fe-Al - MO aumento 1000x76	76
Figura 36: Demonstração em MEV de intermetálicos Fe-Al (Amostra 3A).77	77
Figura 37: EDS – Amostra 3A78	78
Figura 38: Demonstração em MEV do intermetálico Fe-Al (amostra 3B)79	79

Figura 39: EDS - Amostra 3B.....	79
Figura 40: Amostra 1A – Intermetálicos Fe-Al formados - MO (aumento 100x e 500x).....	80
Figura 41: Amostra 1B – Intermetálicos Fe-Al formados - MO (aumento 100x e 500x).....	81
Figura 42: Amostras 1A e 1B – Intermetálicos Fe-Al formados – MO (aumento 1000x).	81
Figura 43: Demonstração em MEV (1000x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 1A).	82
Figura 44: Demonstração em MEV (2000x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 1A).	82
Figura 45: EDS – Amostra 1A.	83
Figura 46: Demonstração em MEV de intermetálicos Fe-Al - Amostra 1B.	84
Figura 47: EDS – Amostra 1B – Medição 1.	84
FIGURA 48: EDS – Amostra 1B – Medição 2.....	85
Figura 49: Amostra 2A – Intermetálicos Fe-Al formados - MO (aumento 100x e 500x).....	86
Figura 50: Amostra 2B – Intermetálicos Fe-Al formados - MO (aumento 100x e 500x).....	86
Figura 51: Amostras 2A E 2B – Ferro, Alumínio e Intemetálicos Fe-Al formados (MO - 1000x)..	87
Figura 52: Demonstração em MEV (500x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 2A).	87
Figura 53: Demonstração em MEV (1000x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 2A).	88
Figura 54: EDS - Amostra 2A.....	88
Figura 55: Demonstração em MEV (1000x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 2B).	89
Figura 56: EDS – Amostra 2B.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades das fases intermetálicas Fe-Al.	27
Tabela 2: Resultados de estudos no sistema Fe-Al com diferentes técnicas.....	29
Tabela 3: Ponto de fusão e energia molar de formação de óxidos; (HOEHNE, 1985).....	39
Tabela 4: Parâmetros característicos de Aspersão Térmica; (PAREDES, 1998).....	43
Tabela 5: Valores de microdureza de diversos intermetálicos Fe-Al.....	54
Tabela 6: Variáveis adotadas no processo de revestimento.	67
Tabela 7: Medições de rugosidade para o corpo de prova 1A.....	70
Tabela 8: Medições de rugosidade para o corpo de prova 1B.....	71
Tabela 9: Medições de rugosidade para o corpo de prova 2A.....	71
Tabela 10: Medições de rugosidade para o corpo de prova 2B.....	72
Tabela 11: Medições de rugosidade para o corpo de prova 3A.....	72
Tabela 12: Medições de rugosidade para o corpo de prova 3B.....	73
Tabela 13: Análise Semiquantitativa de Elementos.....	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	13
1.2 OBJETIVOS.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 ÁCIDOS E CORROSÃO NAFTÊNICA	17
2.2 DIFUSÃO.....	21
2.3 INTERMETÁLICOS FE-AL.....	25
2.4 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO E FORMAÇÃO DE INTERMETÁLICOS FE-AL.....	30
2.4.1 Aspersão Térmica.....	31
2.4.1.1 Processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica (Flame Spray - FS).....	33
2.4.1.2 Processo de aspersão térmica por arco elétrico	35
2.4.1.3 Preparação da superfície para aspersão térmica.....	38
2.4.1.4 Material de aporte e gás de transporte	39
2.4.1.5 Características dos revestimentos.....	40
2.4.1.5.1 <i>Aderência</i>	41
2.4.1.5.2 <i>Porosidade</i>	43
2.4.1.5.3 <i>Óxidos e fontes de oxidação</i>	44
2.4.1.5.4 <i>Espessura da camada aspergida</i>	45
2.4.2 Camadas Produzidas pelo Contato do Substrato com Alumínio	45
2.4.3 Alonização.....	46
2.4.4 Camada Produzida pelo Contato do Substrato com Al Líquido	49
2.4.4 Camada Produzida por Tratamento Térmico pós-Aspersão Térmica	57
3 METODOLOGIA	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1 QUALIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	70
4.1.1 Rugosidade	70
4.1.2 Dobramento.....	73
4.2 REVESTIMENTOS COM 10% DE ALUMÍNIO E 90% DE FERRO.....	75
4.2.1 Análise Microscópica dos Revestimentos 10Al90Fe.....	75
4.3 REVESTIMENTOS COM 15% DE ALUMÍNIO E 85% DE FERRO.....	80
4.3.1 Análise Microscópica dos Revestimentos 15Al85Fe.....	80
4.4 REVESTIMENTOS COM 20% DE ALUMÍNIO E 80% DE FERRO.....	86
4.4.1 Análise Microscópica dos Revestimentos 20Al80Fe.....	86
4.5 RESULTADOS SEMIQUANTITATIVOS AGRUPADOS.....	90
4.6 DISCUSSÃO	91

5 CONCLUSÃO.....	93
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Compostos intermetálicos são materiais que consistem de uma liga de fases formada por dois ou mais elementos metálicos, onde átomos de uma fase ocupam pontos específicos na rede cristalina da outra fase. Alguns deles, principalmente os baseados em alumínio e silício, apresentam interessantes combinações de características, tais como, baixa densidade, boa resistência mecânica e boa resistência à corrosão.

Muitos segmentos no ambiente científico e no setor produtivo tem demonstrado interesse no desenvolvimento de processos para obtenção de compostos intermetálicos. Particularmente para a indústria do petróleo, que sofre perdas relacionadas com a corrosão naftênica em tubulações e com a corrosão por oxidação em estruturas, é muito importante o revestimento de superfícies de aço com certos compostos intermetálicos que aumentam o tempo de vida e, por consequência, reduzem o custo final das instalações.

Quando um revestimento de alumínio é aplicado por aspersão térmica com refusão posterior sobre um aço carbono, ocorre a formação de estruturas intermetálicas Fe-Al que, comprovadamente, reduzem a taxa de corrosão nos aços utilizados no refino de petróleo com elevado índice de acidez naftênica.

Além da aplicação na indústria petroquímica, os compostos intermetálicos Fe-Al, por apresentarem boa resistência à oxidação, são também utilizados em diversas outras aplicações como, por exemplo, em sistema de exaustão de gases de motores automotivos, turbinas térmicas, trocadores de calor e em outros diversos componentes industriais.

A formação de compostos intermetálicos se dá pelo processo de difusão. Por este motivo, muitos estudos têm relacionado a formação de diferentes tipos de compostos intermetálicos, principalmente, com a variação da temperatura e do tempo adotados para tratamentos térmicos posteriores.

Atualmente são conhecidos diversos processos para obtenção de intermetálicos Fe-Al.

O aço alonizado tem sido considerado um referencial para comparação de resultados obtidos por outros processos. No entanto, o processo de alonização do aço é inviável para realização em campo e apresenta custos muito elevados.

Quando o processo utilizado é o de aspersão térmica, sabe-se que as melhores condições para a formação dos compostos intermetálicos Fe-Al, ocorrem quando se faz, em laboratório, tratamento térmico e/ou refusão posterior na superfície revestida, em fornos especiais, com parâmetros rigorosamente controlados. A necessidade desses tratamentos posteriores é um fator limitante para a utilização deste processo em campo.

Com base nestas considerações, caracteriza-se um problema: *Revestimentos intermetálicos Fe-Al constituem uma boa proteção ao aço carbono, no entanto, os métodos atualmente utilizados são caros e/ou são inviáveis para realização em campo.*

Solucionar este problema implica em *desenvolver processos para revestir aços carbonos com intermetálicos Fe-Al, que sejam mais econômicos e realizáveis tanto em indústrias quanto em campo.*

A construção de uma hipótese para a solução deste problema partiu das seguintes premissas:

1. Uma barreira de intermetálicos Fe-Al constitui uma proteção eficaz contra a corrosão do aço carbono;
2. Intermetálicos se formam por meio do processo de difusão;
3. O processo de difusão necessita do contato entre os componentes difusíveis, tempo e temperatura;
4. Processos de aspersão térmica fornecem as condições necessárias à ocorrência do processo de difusão;
5. Pós misturados tem a área de contato entre os diferentes materiais significativamente aumentada;
6. O processo de Aspersão Térmica a Pó com Chama Oxiacetilênica tem elevada energia térmica e baixo custo relativo.

Com base nessas premissas elaborou-se a hipótese de que seria possível se obter o desenvolvimento, “in situ”, de intermetálicos Fe-Al utilizando-se o processo de aspersão térmica a pó com chama oxiacetilênica, sem tratamento térmico

posterior, desde que o material de revestimento fosse uma mistura de pós de ferro e de alumínio.

Se compostos intermetálicos puderem ser obtidos diretamente no processo de aspersão térmica, sem refusão posterior, utilizando-se como material aspergido uma mistura adequada de pós de ferro e de alumínio, uma importante contribuição terá sido dada no sentido de viabilizar o controle de processos de corrosão em campo, por meio de revestimentos constituídos de intermetálicos Fe-Al.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é, evidentemente, testar a hipótese, ou seja, comprovar a possibilidade do desenvolvimento, “in-situ”, de compostos intermetálicos Fe-Al, através do processo de aspersão térmica a pó, com chama oxiacetilênica sem tratamento térmico posterior, durante a deposição de uma mistura de pós de ferro e de alumínio sobre um substrato de aço carbono.

Como objetivos específicos, esta pesquisa pretende encontrar respostas para perguntas tais como:

- É possível se obter, “in situ”, por meio de aspersão térmica a pó com chama oxiacetilênica sem tratamentos posteriores, a formação de compostos intermetálicos Fe-Al sobre um substrato de aço carbono, se o material depositado for uma mistura de pós de ferro e de alumínio?
- Existem correlações entre as proporções das misturas dos pós de ferro e de alumínio aplicados e a formação de diferentes tipos de compostos intermetálicos Fe-Al?
- Quais das proporções da mistura dos pós de ferro e de alumínio devem ser depositadas por meio de aspersão térmica a chama oxiacetilênica, para se obter a formação de compostos intermetálicos Fe-Al específicos para melhor resistência à corrosão naftênica?
- O preaquecimento do substrato bem como das camadas depositadas, pode substituir a refusão posterior no processo de formação de compostos intermetálicos Fe-Al?
- Quais as diferenças dos compostos intermetálicos formados quando se aplica por aspersão térmica a chama oxiacetilênica, sob as mesmas

condições, um revestimento composto de ferro e alumínio, ou simplesmente um revestimento de alumínio sobre um substrato de aço carbono?

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÁCIDOS E CORROSÃO NAFTÊNICA

A corrosividade do petróleo é um problema antigo e está relacionada com a presença de compostos de enxofre e ácidos naftênicos.

Em relação à corrosão provocada pelo petróleo, CAPRA (2005) informa que é difícil correlacionar os dados de laboratório com os dados de campo porque dificilmente uma refinaria opera com um único tipo de petróleo por um tempo suficientemente longo que permita a obtenção de dados em campo.

Segundo DOS SANTOS (1992) a acidez dos petróleos varia em certos campos com o passar dos anos.

Ácido naftênico é o nome genérico dado a todos os ácidos orgânicos existentes no petróleo cru.

Segundo GABETTA (2003), a corrosão por ácido naftênico foi observada pela primeira vez, na década de 20, na destilação de petróleo proveniente da Romênia, Rússia, Venezuela e Estados Unidos (Califórnia), e desde então vem se tornando um problema cada vez maior na indústria do petróleo. Os ácidos naftênicos são complexos ácidos orgânicos que contêm combinação de anéis cíclicos saturados e não-saturados, vários comprimentos de ligações alifáticas e um ou mais grupos carboxílicos. A maioria destes ácidos possui a fórmula química:



onde R é o anel ciclopentano normalmente maior que 12.

Eles variam em tamanho desde um simples ácido cíclico, como um ácido benzóico, até longas cadeias e compostos cíclicos com alto peso molecular e alto ponto de ebulição.

Segundo PIEHL (1998), existem cerca de 1500 ácidos orgânicos diferentes em um único petróleo, sendo que alguns são altamente corrosivos e outros são inertes.

Fatores como índice de acidez, velocidade, turbulência, teor de enxofre, temperatura e aparência dos petróleos estão brevemente explicitados a seguir, pois estão inter-relacionados com a corrosão por esses ácidos.

JAYARAMAN *et al.* (1986) afirmam que o índice de acidez ou número de neutralização é expresso numericamente em miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar a acidez de um grama de petróleo ou derivados. Quando a acidez do petróleo for igual ou maior que 0,5 mg KOH/g, a corrosão naftênica ocorre devido à vaporização dos ácidos naftênicos e posterior condensação sobre as superfícies metálicas. Afirmam ainda, que para determinados tipos de petróleo, o limite de corrosão seria de 0,3 KOH/g. Segundo CAPRA (2005), no Brasil, a Refinaria Presidente Bernardes (REPLAN) registrou perda de massa por corrosão naftênica em petróleos com índice de corrosividade em torno de 0,3 KOH/g.

A Petrobrás utiliza para a medição do índice de acidez em suas refinarias a norma Petrobrás N-1611, baseada na norma ASTM D664/95.

MESSER *et al.* (2004), propôs uma nova teoria para medição da corrosividade naftênica que considera a introdução do ácido naftênico α (corrosivo) e o ácido tipo β (baixa corrosividade). Esta teoria, apesar de depender ainda do desenvolvimento de um método de testes para validação, demonstra o interesse em se obter dados cada vez mais precisos, com o intuito de se diminuir cada vez mais os gastos com manutenção em refinarias.

Em torres de destilação e trocadores de calor que operam somente com fase líquida, este efeito não é muito pronunciado.

A velocidade tem um efeito marcante na corrosão de tubos, de fornos e linhas de transferência devido à turbulência provocada pelo fluxo bifásico (líquido/vapor), sendo o efeito ainda maior onde ocorre turbulência provocada por barreiras físicas, como curvas, locais com excesso de penetração de soldas, desalinhamentos e bombas.

BLANCO *et al.* (1999) registraram a influência da velocidade e da turbulência nas taxas de corrosão de alguns materiais de maior utilização na indústria do petróleo.

COSTA *et al.* (1990) verificaram, em refinarias brasileiras, que nas saídas dos fornos atmosféricos (U-200), na região da primeira curva de 90°, a taxa de corrosão para o aço inoxidável AISI 316 foi de 0,3 a 0,5 mm/ano em um período em que o

índice de acidez do petróleo foi de 0,9 mg KOH/g e temperatura do produto de 360 °C. Nos trechos retos a taxa de corrosão foi desprezível.

Quanto ao teor de enxofre, petróleos com mais de 2% desse elemento podem formar uma película aderente de sulfeto de ferro que reduz a corrosão pelos ácidos naftênicos. Petróleos com alto índice de acidez e baixo teor de enxofre (< 2%) são mais corrosivos em alta temperatura que petróleos com o mesmo índice de acidez e alto teor de enxofre. Em condições reais quase sempre a corrosão naftênica ocorre simultaneamente com a corrosão por compostos de enxofre (faixa de temperatura de 200 °C a 260 °C). Em um sistema contendo H₂S e ácidos naftênicos, pode haver uma competição entre a formação de um filme de sulfeto de ferro e sua dissolução, aumentando a concentração de ácidos naftênicos, permitindo com isso ocorrer danos à integridade do filme de sulfeto de ferro e em altas concentrações de ácidos a sua completa dissolução.

Já com relação à influência da temperatura, publicações indicam que a corrosão por ácidos naftênicos ocorre nos aços carbono, aços de baixa liga, aços inoxidáveis AISI 410 e austeníticos AISI 316 na faixa de temperatura de 200°C a 400°C (DOS SANTOS, 1992).

A corrosão por ácidos naftênicos, segundo PIEHL (1998), apresenta geralmente aparência muito característica, a qual, com o aumento de velocidade do fluxo, varia de alvéolos, semelhantes a crateras com bordas aguçadas, a ranhuras com bordas aguçadas. Como os produtos de corrosão são solúveis nos petróleos e derivados, o metal atacado não apresenta produto de corrosão. Para quem não conhece o fenômeno, pode pensar que é erosão, quando na realidade ocorreu corrosão em meio à alta velocidade. Petróleos e derivados sem acidez naftênica e na mesma velocidade, não causam tal tipo de desgaste. PIEHL, também verificou que o alumínio é altamente resistente sob todas as condições, principalmente, porque não reage com os ácidos naftênicos.

Várias publicações atestam a eficiência da proteção do alumínio contra a corrosão naftênica.

Segundo GUTZEIT (1997), o alumínio apresenta excelente resistência à corrosão por ácidos naftênicos. Entretanto, sua baixa resistência mecânica e ao desgaste limitam o seu uso a condições muito particulares.

XINGIANG (2003) realizou experimentos em laboratório com o intuito de comparar a resistência à corrosão naftênica de aço carbono com o aço carbono

aluminizado pelo processo de aluminização em caixa. Os experimentos foram realizados em um equipamento que simula as condições de fluxo e velocidade no processamento do petróleo pesado. Foram realizados ensaios com velocidade de, aproximadamente, zero e 49 m/s. A temperatura variou entre 220 e 320 °C. Para o aço carbono a taxa de corrosão variou entre 1 e 3 mm/ano para velocidade do fluxo próxima de zero. Para 49 m/s de fluxo, houve um acréscimo de mais de 10 vezes na taxa de corrosão, variando 9 mm/ano até 44mm/ano com o aumento da temperatura.

O aço aluminizado obteve resultados 10 vezes melhores para o fluxo próximo a zero. Com o aumento da velocidade do fluxo para 49m/s, a taxa de corrosão foi 120 vezes menor que o aço carbono. Estes resultados mostram que o aumento da velocidade tem menor influência no aço aluminizado do que no aço carbono.

Apesar da difícil correlação de resultados obtidos em laboratório com os dados obtidos na prática em refinarias, estes resultados demonstram claramente a superioridade do aço aluminizado na resistência à corrosão naftênica.

Ainda segundo XINGIANG (2003), a maior resistência estaria relacionada com a barreira formada pelo alumínio, impedindo assim que a matriz fosse corroída, além da maior dureza do revestimento que contribuiria para aumentar a resistência à corrosão, nos casos de elevada velocidade no fluxo.

Aplicações que envolvem exposições a atmosferas corrosivas e/ou oxidantes e que possam estar submetidas a altas temperaturas, requerem materiais especiais para resistir a esses fatores. O petróleo brasileiro que é, em geral, pesado e possui elevado índice de acidez naftênica, enquadra-se nesse caso.

A seleção apropriada dos materiais resistentes à corrosão naftênica é de extrema importância para um desempenho otimizado da instalação e para redução dos custos de manutenção.

A corrosão naftênica pode ser controlada de duas formas: modificando-se o processo de refino de misturas de petróleos leve e pesado, ou selecionando-se materiais apropriados para esse fim.

Segundo CAPRA (2005), são fabricados tubos de aços alonizados (aços carbono com 5% de cromo, aluminizados em forno através de contato com vapor de alumínio) de pequeno diâmetro, que vem sendo utilizados em algumas refinarias da Petrobrás com resultados satisfatórios. No entanto apresentam limitações de manutenção e elevado custo de fabricação.

Sob condições que envolvam alta corrosão e oxidação, e prevendo a utilização de materiais específicos que suportem esses ambientes, é possível o uso de aços revestidos com uma camada de proteção que cumpra a função anticorrosiva e seja viável economicamente.

2.2 DIFUSÃO

A difusão é o mecanismo segundo o qual a matéria é transportada através da matéria e, dessa maneira, átomos de uma fase ocupam pontos específicos na rede cristalina da outra fase. Para que a difusão ocorra um átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o prende aos átomos vizinhos e movimentar-se na rede cristalina. A energia de movimentação é do tipo vibracional e a uma determinada temperatura, uma fração do número de átomos é capaz de realizar movimento por difusão. O aumento da temperatura faz com que esta fração aumente.

A difusão pode ocorrer em materiais sólidos, líquidos e gasosos. Nos sólidos, é o único mecanismo para transporte atômico, ao passo que tanto a convecção quanto a mistura mecânica são alternativas eficientes em gases e líquidos.

A difusão que ocorre de forma substitucional, conhecida como difusão por lacunas, é a forma predominante de difusão entre alumínio e ferro, posto que apresentam valores semelhantes de raios atômicos e de eletronegatividade. A extensão segundo a qual a difusão por lacunas pode ocorrer é função do número de defeitos presentes. Existem altas concentrações de defeitos em altas temperaturas. A expressão 2 mostra a relação entre o número de lacunas existente no material e a temperatura.

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \quad [2]$$

onde:

N_v = número de lacunas em equilíbrio;

N = número total de sítios atômicos;

Q_v = energia necessária para a formação de uma lacuna;

T = temperatura absoluta;

k = constante de Boltzmann.

Desta forma, o número de lacunas aumenta exponencialmente em função da temperatura.

A difusão intersticial ocorre quando átomos migram para um espaço vazio da rede cristalina. Este mecanismo é encontrado em átomos cujo raio atômico é suficientemente pequeno para se encaixar nos espaços intersticiais de seu par difusivo.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática de tipos de difusão.

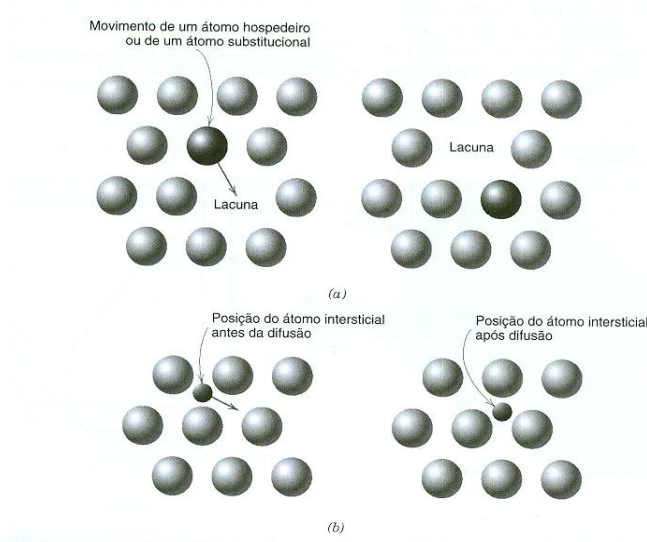


Figura 1: Representação esquemática de difusão: a- por lacuna; b- intersticial; (GUY, 1980).

Como a difusão é um processo dependente do tempo, freqüentemente torna-se necessário saber a taxa de transferência de massa. Esta taxa é expressa como fluxo de difusão (J). Se o fluxo difusivo não varia ao longo do tempo, então se trata de difusão em estado estacionário.

A primeira lei de Fick é a lei que rege este regime e é apresentada abaixo pela expressão 3 :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad [3]$$

onde:

J = fluxo de difusão;

D = coeficiente de difusão;

dC/dx = gradiente de concentração.

Entretanto, a maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em regime de estado não estacionário. Isto é, o fluxo difusivo e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior do sólido variam ao longo do tempo, tendo como resultado um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que se encontra em difusão.

O caso de regime não estacionário é regido pela segunda lei de Fick, conforme a expressão 4, abaixo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad [4],$$

onde:

$\partial C / \partial t$ = *fluxo de difusão no tempo*;

D = *coeficiente de difusão*;

$\partial C / \partial x$ = *gradiente de concentração*;

Além do tempo, a temperatura apresenta uma influência profunda sobre o coeficiente e a taxa de difusão. A influência da temperatura sobre o coeficiente de difusão é descrita pela expressão 5, apresentada a seguir:

$$D = D_0 \left(-\frac{Q_d}{kT} \right) \quad [5],$$

onde:

D = *coeficiente de difusão*;

D_0 = *constante pré-exponencial independente da temperatura*;

Q_d = *energia de ativação para a difusão*;

k = *constante de Boltzmann*;

T = *temperatura absoluta*.

A energia de ativação pode ser considerada como a energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Energia de ativação elevada resulta em coeficientes de difusão relativamente pequenos.

KOBAYASHI e YAKOY (2002) indicam os valores da energia de ativação para crescimento dos intermetálicos Fe-Al obtidos através do processo de aluminização a fogo com tratamento térmico posterior. Para o intermetálico FeAl a energia de

ativação é da ordem de 180 kJmol^{-1} e para o Fe_3Al , o valor obtido através da segunda lei de Fick foi 260 kJmol^{-1} . Para maiores temperaturas de tratamento, houve a formação de intermetálicos do tipo Fe_3Al .

BAKKER (1990) explica que a energia de ativação para o crescimento da fase FeAl é maior que a energia necessária para a difusão dos átomos de ferro no intermetálico Fe_2Al_5 , (141 kJmol^{-1}), e menor que a energia necessária para a difusão dos átomos de alumínio no intermetálico FeAl (340 kJmol^{-1}). Apesar da energia de ativação do FeAl ser variável em função da porcentagem de óxido e porcentagem de carbono existentes no revestimento e no substrato, o crescimento destas fases é controlado pela difusão de átomos de ferro na fase Fe_2Al_5 . Da mesma maneira, o crescimento da fase Fe_3Al é controlado pela difusão de átomos de ferro na fase FeAl .

2.3 INTERMETÁLICOS Fe-Al

Compostos intermetálicos são ligas normalmente constituídas por dois elementos metálicos, sendo resultado de uma forte ligação entre átomos diferentes quando comparados aos átomos iguais no sistema. Como são formados por ligações metálicas e covalentes, suas propriedades são muito influenciadas por pequenas alterações no sistema, podendo-se dizer que variações em sua microestrutura podem gerar conseqüências na tenacidade e ductilidade do intermetálico formado.

O que é interessante em alguns compostos intermetálicos, principalmente nos baseados em alumínio e silício, são as combinações de baixa densidade e boa resistência à corrosão e oxidação. Isso os torna atrativos para a indústria de petróleo e derivados, pois se aplicados junto às tubulações e seus componentes, ampliam o tempo de vida e tendem a reduzir o custo final das instalações, especialmente em aplicações que necessitem de materiais especiais para resistir ambientes corrosivos ou oxidantes.

Segundo FIAMONCINI; DA COSTA e FOLGUERAS (2007) *apud* BOSE (1995), os intermetálicos despertam muito interesse devido às atrativas propriedades mecânicas, físicas e químicas, demonstrando excelente resistência à corrosão e à oxidação, podendo ser elaborados a custos relativamente baixos. Entretanto, para aplicações em altas temperaturas a sua utilização é limitada pela sua fragilidade intrínseca e baixa tenacidade.

A Figura 2 apresenta um diagrama de equilíbrio Fe-Al onde as proporções de Fe e Al são dadas em percentuais atômicos (a) e em percentuais de pesos (b).

No estudo do diagrama Fe-Al apresentado na Figura 2, observa-se cinco fases intermetálicas estáveis, ou sejam, FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 mais ricos em alumínio; FeAl e Fe_3Al mais ricos em ferro.

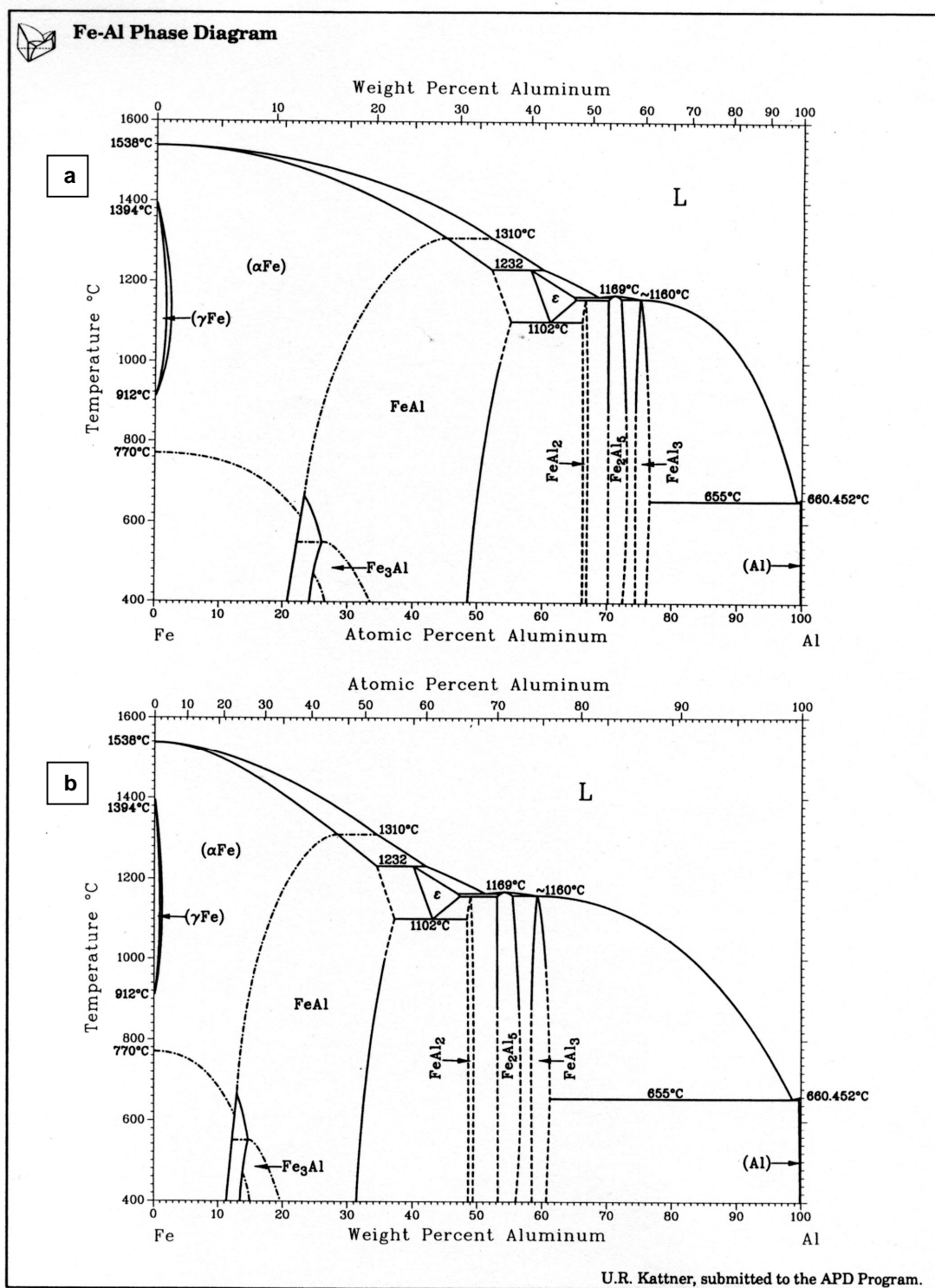


Figura 2: Diagramas de fases Fe-Al (MASSALSKI, 1990).

No trabalho de GUIMARAENS; LAUKANT e GLATZEL (2007) foi realizado um experimento de soldagem a laser no qual fases intermetálicas Fe-Al foram formadas na área da solda. Um feixe de laser para soldagem (LWB – laser beam welding-brazing) foi utilizado para unir folhas de alumínio com 1,1 mm de espessura à folhas de aço galvanizado de 0,9 mm de espessura, recobertas com zinco. O material de adição foi baseado em zinco ou alumínio. Durante a união térmica do alumínio e do aço, foram formadas fases intermetálicas em conformidade com o diagrama ferro-alumínio da Figura 2. Algumas dessas fases, Fe_2Al_7 , FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 , são muito mais duras que o Fe ou o Al e, portanto, resultaram em uma junta frágil.

Neste experimento constatou-se que as fases intermetálicas mais frágeis não devem ser muito espessas. Com uma espessura de 10 μm já se observou uma deterioração na performance de propriedades mecânicas e quando a espessura obtida era maior do que 20 μm , rupturas eram observadas.

GUIMARAENS; LAUKANT e GLATZEL (2007) apresentaram ainda algumas propriedades do alumínio, do ferro e das fases intermetálicas Fe_xAl_y , conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades das fases intermetálicas Fe-Al.

Fase	Configuração	Alumínio [% atômica]	Dureza [HV]	$T_{\text{fusão}} / T_{\text{eutética}} [^{\circ}\text{C}]$
Fe (α)	CCC	0 - 44,6	>140	1538 / -
Fe_3Al (β')	CCC ordenada (DO_3)	23,6 - 34,1	250 - 350	- / 660
FeAl (β')	CCC ordenada (B_2)	23,3 - 54,9	400 - 520	1310 / -
Fe_2Al_7 (ϵ)	CCC complexa	63	650 - 680	- / 1232
FeAl_2 (ζ)	Romboédrica complexa	65,6 - 66,9	1000 - 1050	- / 1169
Fe_2Al_5 (η)	CCC ortorombica	70 - 73,3	1000 - 1050	1169 / -
FeAl_3 (θ)	Monocilíndrica complexa	74,5 - 76,6	1000 - 1100	1160 / 655
Al	CCC	100	>40	660,5 / -

Num experimento realizado por TEMIZEL e ÖZENBAS (2006), um sistema de filme Fe-Al de pequena espessura foi estudado com o objetivo de examinar a formação e desenvolvimento de fases intermetálicas nas interfaces do filme de alumínio e do substrato de aço. Foram aplicados filmes de alumínio com diferentes espessuras iniciais no intervalo 2-14 μm e recozidos a diferentes temperaturas no

intervalo de 300 a 650 °C durante intervalos de tempo de 10 a 480 minutos. Os resultados mostraram que as fases intermetálicas FeAl_2 e Fe_2Al_5 foram observadas como fases dominantes e foram formadas em seqüência. Também foram observadas as fases Fe_2O_3 , FeAl_3 , Fe_2Al_3 , com menor incidência. Em geral, a fase FeAl_2 , que foi a primeira observada, teve sua intensidade aumentada após 180 minutos de recozimento. Porém, com o início da formação da fase Fe_2Al_5 após 180 minutos de recozimento, a intensidade de FeAl_2 começou a diminuir. Isto pode ser explicado pelo fato de que longos intervalos de recozimento causam a exaustão da fase FeAl_2 em favor da Fe_2Al_5 . Pode-se observar que a fase Fe_2Al_3 (porcentagem atômica de Al entre 58% e 65%) ocorreu com a espessura de filme inicial de 2 μm . A fase FeAl_2 (porcentagem atômica de Al entre 66% e 66,9%) ocorreu com a espessura de filme inicial de 3 μm . Já com a espessura de filme inicial de 8 μm , a fase observada foi a FeAl_3 e sua porcentagem atômica de Al, entre 74% e 76%, também foi a maior encontrada nesse experimento.

Apesar do processo de recozimento ter sido conduzido na presença de gás argônio, o óxido Fe_2O_3 foi observado nos filmes a partir de 240 minutos de recozimento.

A porcentagem atômica de alumínio nas fases intermetálicas formadas aumentaram a partir do aumento de espessura do filme de alumínio. Nem todas as fases presentes no diagrama de equilíbrio foram observadas a rigor.

TEMIZEL E ÖZENBAS (2006) sintetizaram resultados de estudos do sistema Fe-Al com diferentes técnicas. Estes resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados de estudos no sistema Fe-Al com diferentes técnicas.

Referência	Método/Processo	Temperatura de Recozimento	Intermetálicos obtidos
Chung and Chung (2006)	Simulação Computacional	-	FeAl
Jindal <i>et al.</i> (2006)	Difusão em estado sólido	500°C	Fe ₂ Al ₅
Murakami <i>et al.</i> (2004)	Aluminização por fusão de pó	-	FeAl
Murakami <i>et al.</i> (2004)	Aluminização por fusão de pó	700 - 800°C	FeAl ₂ – FeAl
Mengueei <i>et al.</i> (2003)	Evaporação por feixe de elétrons	100 - 300°C	FeAl ₂ - FeAl ₃
Levin <i>et al.</i> (2001)	Laser - feixe cruzado pulsado	50 - 950°C	Fe ₂ Al ₅
Levin <i>et al.</i> (2001)	Laser – feixe direto pulsado	50 - 950°C	Fe ₃ Al - FeAl Fe ₂ Al ₅ - FeAl ₂
Carbucicchio <i>et al.</i> (1999)	Evaporação por feixe de elétrons	-	FeAl ₂ – FeAl

CAPRA (2005) obteve a formação de intermetálicos Fe-Al por meio de deposição de alumínio sobre aço utilizando aspersão térmica a chama-pó com refusão posterior. Em seus diversos experimentos observou que:

- Nas amostras que sofreram refusão manual, houve a formação de FeAl₂ nas camadas mais superficiais do revestimento, de FeAl nas camadas intermediárias e de Fe₃Al nas camadas próximas ao substrato.
- Nas amostras que sofreram refusão controlada, houve a formação de FeAl e Fe₃Al em todas as camadas.
- Nas amostras que sofreram refusão em forno a 700 °C durante uma hora e três horas, houve a formação de intermetálicos ricos em alumínio, tais como FeAl₂ e Fe₂Al₅.
- Nas amostras que sofreram refusão em forno a 900 °C durante uma e três horas, houve a formação de intermetálicos ricos em alumínio nas camadas superficiais (Fe₂Al₅) e ricos em ferro (FeAl) nas camadas próximas ao substrato.

- Nas amostras que sofreram refusão em forno a 1100 °C houve a formação generalizada de intermetálicos ricos em ferro (FeAl).

GODLEWSKA *et al.* (2002) publicaram um trabalho no qual uma mistura Fe-Al com a concentração de 40% de alumínio foi preparada a partir de pós intermetálicos obtidos por moagem dos produtos da síntese auto-propagada a alta temperatura (SHS – Self-propagating High-temperature Synthesis).

A sinterização não pressurizada dos pós intermetálicos compactados constituíram materiais porosos cuja densidade foi incrementada a partir da moldagem a quente. Concluíram, que as propriedades de corpos densos estão fortemente relacionadas com o tamanho de grão dos pós intermetálicos iniciais, que a quantidade de óxidos na matriz intermetálica foi bastante alta e que as dispersões desses óxidos afetaram negativamente a resistência e ductilidade do material.

Os materiais obtidos diferiram não somente no tamanho de grão e porosidade, mas também na quantidade de impurezas. A amostra de grãos finos conteve muitas dispersões de óxidos, principalmente alumina, com mais alguns elementos, tais como, fósforo, molibdênio, enxofre e outros. Essas impurezas estão associadas com o processo de moagem e com a contaminação do pó pelos componentes do recipiente, como por exemplo, o aço inoxidável.

O exame de Eletroscopia por Energia Dispersiva (EDS) identificou que as partículas de grãos maiores são muito mais ricas em ferro do que as partículas de grãos menores. As diferenças foram confirmadas em análise de raios-X, mostrando reflexos das fases intermetálicas obtidas, de FeAl₂ a Fe₃Al. Finalmente concluíram que os materiais obtidos diferem não somente em tamanho de grão e porosidade, mas também na quantidade de impurezas e que quanto menor o tamanho de grão do pó, maior o grau de impurezas.

2.4 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO E FORMAÇÃO DE INTERMETÁLICOS Fe-Al

Existem vários processos de deposição de alumínio sobre substratos, tais como: aspersão térmica (thermal spraying), imersão a fogo (hot dipping), aluminização em caixa (pack diffusion), processo com “slurry”, caldeamento

(cladding), deposição a partir de vapor (vacuum ou chemical vapor deposition) e eletrodeposição (electroplating) (ASM Handbook, 1994).

A aspersão térmica é um processo em que o ancoramento ocorre basicamente de forma mecânica, mas segundo THORPE (1993), BERGE (1998), LIMA e TREVISAN (2001) e DORFMAN (2002), a união pode se dar também por forma física e químico-metalúrgica. O mecanismo físico é associado à força de ligação entre as moléculas (forças de Van der Waals). O mecanismo químico-metalúrgico depende do material e da energia térmica responsáveis pela difusão atômica e, em alguns casos, pela formação de intermetálicos.

PAREDES (1998), em sua tese de doutorado, mostrou que é possível haver difusão do alumínio no aço durante a aspersão térmica. Por meio de microscopia eletrônica de varredura, encontrou a presença de 0,6 % de alumínio (em peso), à profundidade de 25 μm no interior do substrato, quando foi utilizado o processo de aspersão térmica a chama. Já para o processo de aspersão térmica com arco elétrico, sob as mesmas condições de observação, encontrou 3,12 % de alumínio.

O processo a arco elétrico (ASP) permite maior difusão do alumínio, mas ainda de maneira insuficiente para formar intermetálicos conforme o diagrama binário Fe-Al.

A formação homogênea de intermetálicos Fe-Al na superfície do aço proporciona uma elevada resistência à corrosão do aço provocada pelo ácido naftênico. Segundo CAPRA (2005), isto pode ser alcançado quando se realiza um tratamento térmico posterior à aspersão térmica de alumínio sobre substrato de aço carbono.

2.4.1 Aspersão Térmica

Aspersão Térmica (AT) é uma técnica de revestimento de superfícies que consiste num grupo de processos nos quais partículas de materiais para revestimentos metálicos ou não metálicos, em estado fundido ou semi-fundido, são depositadas sobre um substrato devidamente preparado. O calor necessário ao aquecimento das partículas de revestimento é obtido por meio de combustão ou arco elétrico. As partículas aquecidas são lançadas contra o substrato por um gás comprimido. Ao se chocarem, as partículas achatam-se e aderem-se às

irregularidades da superfície e entre si, formando um revestimento de estrutura lamelar.

O aspecto típico do revestimento depositado por aspersão térmica é esquematicamente apresentado na Figura 3.

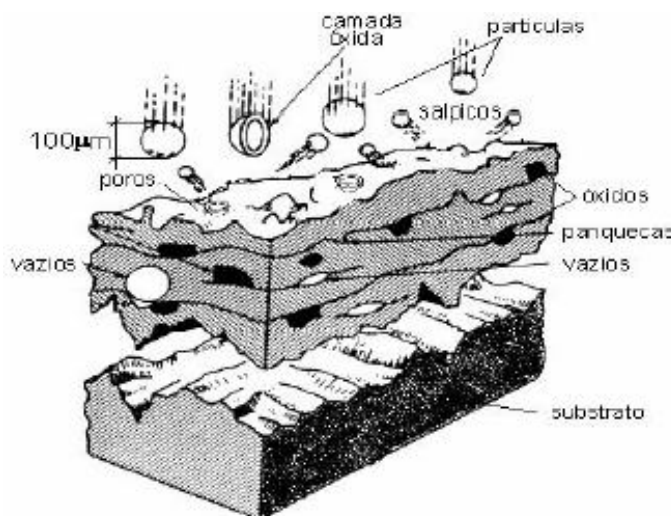


Figura 3: Característica do revestimento aplicado por AT; (KREPSKI, 1993).

Segundo SAMPSON (1997), nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerado no bico de uma pistola apropriada, por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por um gás de transporte sob pressão e lançado contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semifundido.

DORFMAN (2002) descreve que, ao se chocarem contra a superfície, as partículas deformam-se, fragmentam-se e aderem-se ao material base e, na sequência, sobre as partículas já existentes, originando-se assim camadas de revestimento com estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas deformadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade.

De acordo com esta definição, qualquer material que não se decomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento. Na prática uma grande quantidade de materiais, incluindo a maioria dos metais e suas ligas, materiais

cerâmicos, cermets, carbonatos, boretos e hidretos, são depositados por aspersão térmica.

Geralmente nos processos de AT de uso industrial, as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para se obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3. Na AT a limpeza é obtida através do jateamento abrasivo, o qual proporciona no substrato, limpeza e rugosidade tais que permitam o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto.

2.4.1.1 Processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica (*Flame Spray - FS*).

Processo que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-propano) para fundir o material de deposição. Os materiais para revestimentos, sendo metais, ligas metálicas, materiais cerâmicos ou mesmo alguns plásticos, podem ser utilizados sob a forma de pó ou arame (sólido ou tubular).

A mistura dos gases ($C_2H_2 + O_2$) no bico da pistola produz uma combustão capaz de fundir o material a ser depositado. Em seguida, um jato de gás de transporte atomiza o metal fundido lançando-o com alta velocidade contra o substrato. Esse gás de transporte normalmente é ar comprimido, mas pode ser utilizado um gás inerte (argônio, por exemplo) com a vantagem de reduzir a inclusão de óxidos. O ar comprimido é utilizado também para resfriar o bico da pistola.

Na Figura 4 são mostrados os equipamentos básicos para a realização de aspersão térmica a chama oxiacetilênica. A Figura 4 (a) apresenta uma unidade de controle e regulação do gás de transporte, da quantidade de pó e do gás de resfriamento da pistola. A Figura 4 (b) apresenta uma pistola a chama.

(a)



(b)



Figura 4: (a) Unidade de Controle e Regulagens; (b) Pistola a chama.

Quando é utilizado material de aporte na forma de pó, este é levado até a pistola geralmente por meio gasoso (nitrogênio), onde as partículas tem velocidade controlada pelo gás de arraste e no momento do encontro com a chama, fundem num instante e o jato de gás de transporte projeta-as contra o substrato.

Após serem depositados, os revestimentos podem ser aquecidos com auxílio de maçaricos ou fornos para fundir ou difundir a camada depositada e atingir a densificação e aderência desejada.

Quando é utilizado material de aporte na forma de arame, um sistema alimentador leva o arame com velocidade contínua até o bico de combustão, onde

sofre a fusão. Neste processo, as velocidades de transferência das partículas podem ser maiores, resultando assim em maior energia cinética no momento do impacto contra o substrato. As velocidades de transferências de partículas podem ser maiores neste processo, quando comparado ao processo a pó, porque os gases combustíveis, ao redor do arame, garantem uma fusão mais uniforme. Além disso, como a velocidade de alimentação do arame é controlável e uniforme é possível se assegurar o tempo suficiente de permanência do arame na chama para uma fusão eficiente.

As principais variáveis que devem ser reguladas no processo de aspersão térmica a chama com arame são: a pressão e fluxo do gás utilizado para transferir as partículas da fonte de calor até o substrato; a velocidade de alimentação do arame no bico da pistola e o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter uma chama capaz de fundir o arame.

2.4.1.2 Processo de aspersão térmica por arco elétrico

Processo que utiliza como fonte de calor, um arco elétrico formado, no bico de uma pistola, pela diferença de potencial existente entre dois arames consumíveis constituídos pelo material de deposição e alimentados continuamente. Um forte jato de ar comprimido ou gás inerte é dirigido ao arco elétrico, na região onde se funde o material, atomizando-o e projetando-o contra o substrato.

Na figura 5 são mostrados: a) um esquema do processo de aspersão térmica a arco elétrico (*Arc Spray Process - ASP*) utilizando ar comprimido como gás de transporte; b) uma unidade de controle e fonte de energia; c) uma pistola em operação.

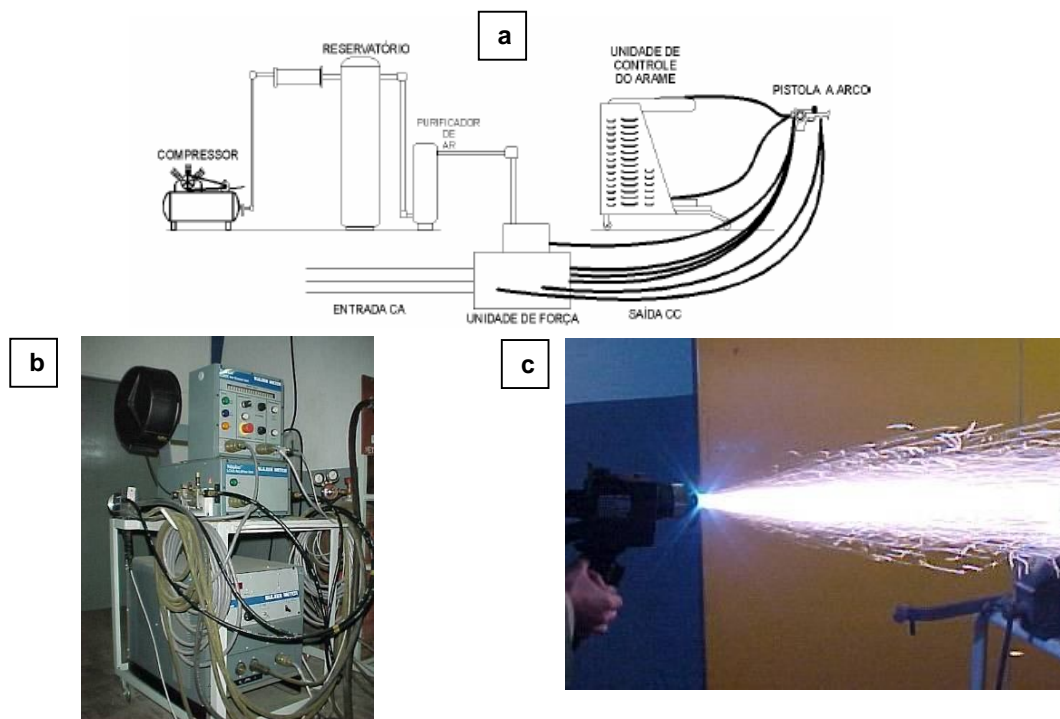


Figura 5: Equipamentos e instalações para aspersão a arco elétrico (PAREDES et al., 2003).

Na atualidade as pistolas utilizadas para aspersão térmica a arco elétrico possuem o bico do tipo jato fechado protegido por ar comprimido secundário, cuja aerodinâmica impede que as partículas se dispersem e resfriem rapidamente em seu trajeto até o substrato. Junto com isso, é possível obter uma região mais homogênea de transferência.

O acionamento do mecanismo de alimentação contínua do arame pode ser feito por meio de uma pequena turbina movida a ar comprimido ou por motor elétrico. A velocidade de projeção de partículas atinge até 250 m/s. Na unidade de controle são ajustados a velocidade de alimentação dos arames, o suprimento de ar comprimido e os parâmetros da energia elétrica.

O retificador de corrente contínua trabalha com tensões elétricas entre 18 e 40 V e permite a operação com arames sólidos e tubulares de diferentes materiais puros ou ligados. A distância para abertura do arco elétrico e o tamanho das partículas aumentam com a elevação da tensão elétrica. Essa tensão deve ser mantida nos menores níveis capazes de manter a estabilidade do arco. Isto normalmente resulta em camadas de revestimento mais densas e uniformes.

As temperaturas geradas no arco elétrico são da ordem de 4000 °C a 6000 °C. Com essas temperaturas, quaisquer dos materiais empregados no processo, serão fundidos.

A Figura 6 mostra microestruturas, obtidas em microscópio ótico com ampliação de 100x e 200x, de revestimentos de alumínio aplicados sobre aço por aspersão térmica a chama (a) e a arco elétrico (b).

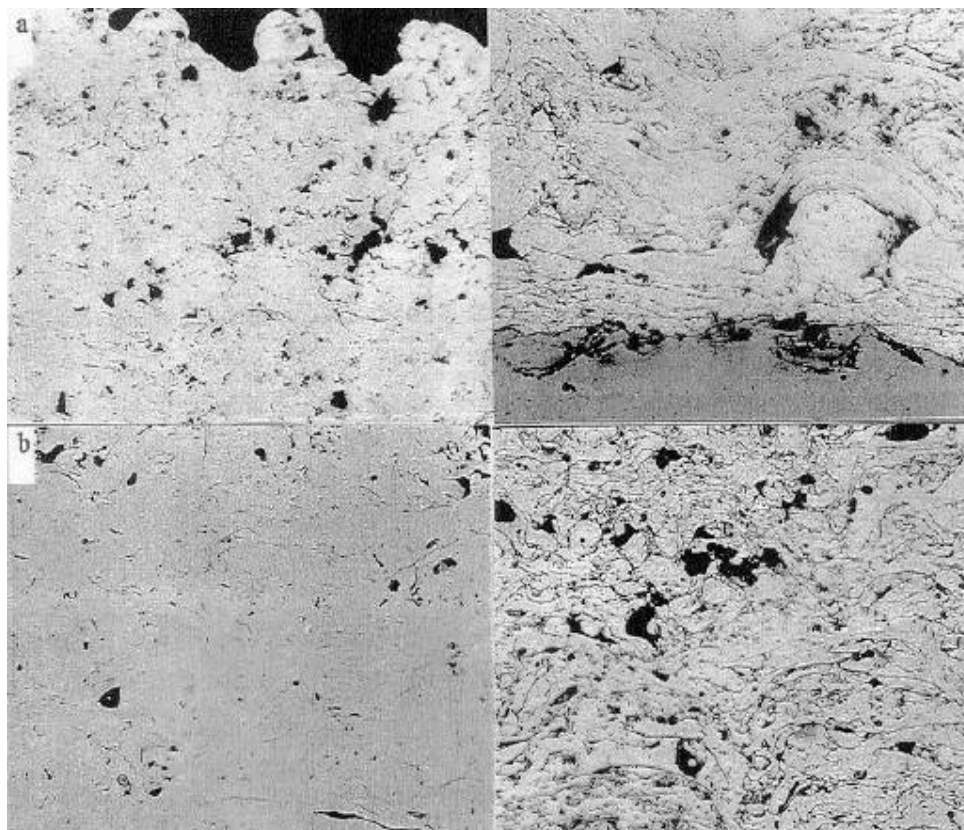


Figura 6: Al sobre aço – AT a chama (a) e a arco elétrico (b) – (PAREDES, 1998).

Estes revestimentos são formados por uma série de camadas de partículas lamelares (panquecas) sobrepostas e intertravadas, resultantes do impacto das partículas líquidas ou semifundidas, revestidas por finas camadas de óxidos, sobre o substrato. Resulta em uma mistura de alumínio, óxido de alumínio e vazios (poros), cuja aderência com o substrato é resultante, praticamente, apenas de um travamento mecânico. Difusão é quase totalmente inexistente.

Camadas aspergidas por chama ou arco elétrico podem conter até mais de 15% de óxidos e a porosidade presente é crítica para a proteção contra a corrosão.

Em geral considera-se que camadas com mais de 300 μm de espessura evitam o contato do substrato com o meio agressivo. Entretanto, camadas aspergidas de alumínio são normalmente seladas por impregnação de ceras ou polímeros ou ainda por laminação, “shot-peening”, etc.

A Norma PETROBRÁS N-2568 (1996) referente à seleção e aplicação de camadas de alumínio e zinco por aspersão térmica sem tratamento posterior, detalha os requisitos de segurança, preparo da superfície para a pré-limpeza, qualificação e aplicação do revestimento e manutenção e reparo de camadas aspergidas.

2.4.1.3 Preparação da superfície para aspersão térmica.

Com vistas ao preparo da superfície para garantir a aderência adequada dos revestimentos aos substratos, é necessária a realização da chamada ativação de superfícies capaz de permitir que as partículas projetadas, no momento do impacto, fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais. Esta ativação de superfícies consta de três etapas:

- a. Limpeza obtida por processos químicos, térmicos ou mecânicos.
- b. Rugosidade adequada da superfície obtida pelos processos de jateamento abrasivo ou mecânico.
- c. Preaquecimento obtido por chama externa ou chama da própria pistola de aspersão.

A limpeza do substrato pode ser feita por jateamento abrasivo ou por usinagem. A aderência de melhor qualidade é conseguida com abrasivos que proporcionam boa rugosidade sem contaminar a superfície, como por exemplo, os abrasivos à base de óxido de alumínio. O impacto de partículas abrasivas com formas angulares proporciona um arrancamento de material da superfície jateada resultando em mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material aspergido no substrato.

A medição da rugosidade utilizada no Brasil é o sistema da linha média, enquadrada na norma P-NB-13 da ABNT. As medições são realizadas tomando como referência medidas verticais, horizontais e proporcionais, a saber:

- Altura das irregularidades de 10 pontos - R_z ;

- Altura máxima das irregularidades - R_y ;
- Desvio aritmético - R_a ;
- Espaçamento médio das irregularidades – SM (em medições horizontais)

2.4.1.4 Material de aporte e gás de transporte

Na deposição de alumínio, é suposto que a conversão $Al \rightarrow Al_2O_3$ possui a máxima energia molar de formação (vide Tabela 3).

Tabela 3: Ponto de fusão e energia molar de formação de óxidos; (HOEHNE, 1985).

Óxidos	Ponto de fusão (°C)	Energia Molar (KJ/mol)
Al_2O_3	2046	1668
FeO	1360	270
Fe_2O_3	1570	816
Fe_3O_4	1530	1115

Essa oxidação deveria resultar em uma elevação adicional de temperatura das gotas metálicas e, por consequência, causar uma melhor aderência. Porém, existem contrapontos como:

- O resfriamento intensivo por meio do gás de transporte faz com que as partículas atinjam o substrato, já com temperatura abaixo das necessárias para que ocorram fenômenos alumino-térmicos e metalúrgicos;
- O curto tempo de transferência pistola-substrato representa um tempo de reação muito pequeno e, dessa maneira, permite-se somente a formação de uma fina película de óxido.

Tem-se que para distâncias usuais de aspersão térmica, as partículas alcançam o substrato em estado plástico, e não líquido. Diante disso, a oxidação não pode favorecer a aderência da camada por meio da elevação do valor de energia, resultando então uma fase não-metálica, formada por películas de óxido em torno das gotas metálicas. Devido ao alto ponto de fusão do Al_2O_3 , este não existe no processo de aspersão na fase líquida. Ele envolve a gota líquida como uma concha sólida que se rompe por ocasião da incidência sobre o substrato e não mais

reage como fase sólida com essa, prejudicando o contato entre o Al e o substrato (PAREDES, 1998). Isto pode explicar a pequena força de aderência das camadas.

2.4.1.5 Características dos revestimentos

Para que se alcance uma boa qualidade dos revestimentos aspergidos, faz-se necessário à observação de vários aspectos, antes e durante a deposição dos materiais.

No caso do alumínio depositado como proteção contra corrosão, as principais características a serem consideradas são:

- Aderência;
- Porosidade;
- Oxidação do alumínio;
- Espessura;
- Dureza;
- Integridade da camada.

2.4.1.5.1 Aderência

Para que haja suficiente resistência mecânica de um revestimento aplicado por aspersão térmica, é indispensável assegurar a aderência entre a camada de revestimento e o substrato.

Os mecanismos de aderência podem ser classificados, de acordo com o tipo de força atuante, em: a) mecânico; b) químico-metalúrgico; c) físico. Na aspersão térmica, a aderência resulta da combinação desses três mecanismos.

As partículas aquecidas e aceleradas contra o substrato geram um impacto, ancorando-se mecanicamente nas irregularidades da superfície rugosa.

O mecanismo químico-metalúrgico caracteriza-se por uma variação do grau de micro-soldagem, existindo uma possível fusão localizada e difusão atômica com formação de soluções sólidas e compostos intermetálicos.

Já a aderência física consiste de ligações fracas que contribuem para a atração interatômica do material (forças de Van der Waals).

Tendo em vista estes mecanismos citados, principalmente o mecanismo de ancoramento mecânico, é fundamental que seja garantida uma boa qualidade da superfície a ser aspergida, por meio de sua adequada preparação.

Outros fatores que influem na aderência devem também ser considerados, tais como, o material de aporte e o gás de transporte.

O material de aporte influencia a aderência por meio de sua maior ou menor tendência à oxidação. O oxigênio, muitas vezes presente no gás de transporte utilizado, formará óxidos com o material de aporte, durante o tempo de transferência das partículas.

No caso da aspersão com ferro e alumínio, ambos reagem com o oxigênio formando óxidos de ferro e óxidos de alumínio. Por este motivo, nestes casos, a utilização de um gás de transporte inerte é altamente recomendável.

Sabendo-se que o preparo da superfície a ser revestida tem influência no processo de aderência do revestimento ao substrato, então deve ser considerado o que está descrito no item 2.4.1.3.

PAREDES, BUSCHINELLI e PAES (1999), constataram que o pré-aquecimento do substrato é a variável de maior influência sobre a aderência, corroborando a literatura que diz ser o pré-aquecimento um procedimento

fundamental para a eliminação de impurezas e para a diminuição do gradiente térmico entre o material depositado e o substrato. A diminuição deste gradiente térmico reduz as tensões internas o que resulta em melhor aderência.

O substrato deve estar isento de ferrugem, crostas de óxido de ferro, graxa, óleo e umidade.

Os padrões de limpeza na aspersão térmica são alcançados através de processos de jateamento abrasivo por centrifugação ou por pressão, com granalhas de aço, ferro ou óxido de alumínio, em equipamentos específicos para este fim.

A norma sueca SIS (Swedish Institution Surface) 05-5900/67 e sua equivalente norma americana NACE (National Association of Corrosion Engineers) RM-01/70, descrevem:

a) Graus de preparação com jateamento abrasivo:

- Jateamento ligeiro – grau Sa 1 (ou NACE 4);
- Jateamento comercial – grau Sa 2 (ou NACE 3);
- Jateamento ao metal quase branco - grau Sa 2,5 (ou NACE 2);
- Jateamento ao metal branco - grau Sa 3 (ou NACE 1);

b) Graus de corrosão:

- **A:** substrato de aço sem corrosão, com carepa de laminação ainda intacta;
- **B:** substrato de aço com início de corrosão e destacamento da carepa de laminação;
- **C:** substrato de aço onde a carepa de laminação foi eliminada pela corrosão ou possa ser removida por raspagem, com pouca formação de cavidades visíveis;
- **D:** substrato de aço onde a carepa de laminação foi eliminada pela corrosão e com grande formação de cavidades visíveis.

PAREDES, BUSCHINELLI E PAES (1999), constataram em experimento que para distâncias, do bico da pistola até o substrato, variando dentro da faixa normalmente utilizada de 100 a 300 mm, não existe significativa influência nos resultados da aderência. Esta constatação representa uma facilidade prática, porque

viabiliza a obtenção de revestimentos com boa aderência mesmo quando aplicados por processos manuais de aspersão térmica.

2.4.1.5.2 Porosidade

Os revestimentos obtidos por aspersão térmica apresentam porosidade variável e este fenômeno afeta a condutividade elétrica, a condutividade térmica, a coesão entre as camadas e a aderência ao substrato.

PAREDES *et al.* (1999) verificaram em oito diferentes condições experimentais de aspersão térmica por chama-pó, uma porosidade medida média de 5,5%. Este valor pode ser considerado baixo se comparado aos valores apresentados na Tabela 4.

Os fatores que influem na ocorrência de porosidade são: temperatura da chama, gás de transporte, velocidade das partículas, distância de aspersão e qualidade do substrato.

A seguir, na Tabela 4 são apresentadas características do processo de aspersão térmica por chama oxiacetilênica.

Tabela 4: Parâmetros característicos de Aspersão Térmica; (PAREDES, 1998).

Processo → Parâmetros ↓	Processo FS (pó)	Processo FS (arame)
Temperatura chama/arco (°C)	2200 – 3200	2800 – 3200
Velocidade transferência (m/s)	30 – 150	100 – 250
Atmosfera da chama/arco	CO – CO ₂ – H ₂ O	N ₂ – CO – CO ₂ – H ₂ O
Teor de óxidos (%)	0,4 – 10	
Porosidade (%)	5 – 15	
Aderência (MPa)	4 – 20	

Quando se tratar de revestimentos de alumínio sobre o aço, pode ocorrer o que é chamado de poros passantes. Nestes casos, um agente corrosivo pode chegar ao substrato por meio desses vazios. Uma solução para este problema pode

ser a selagem, que é um tratamento realizado após a aspersão, consistindo na impregnação de resinas sintéticas ou orgânicas para se alcançar a vedação dos poros.

2.4.1.5.3 Óxidos e fontes de oxidação

Segundo FIAMONCINI; DA COSTA e FOLGUERAS (2007) *apud* BERZTISS, PETTIT e MEIER (1995), é desejável formar uma camada de proteção constituída de óxidos, que seja aderente, densa e que cresça lentamente ao longo do tempo. Três óxidos são os mais apropriados: Cr_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 .

De acordo com BOSE (1995), compostos intermetálicos, tais como aluminetos e silicetos, têm a habilidade de formar rapidamente uma camada aderente de alumina ou sílica que oferece excelente proteção contra oxidação a alta temperatura.

No caso do alumínio, os óxidos são formados quando em contato com o ar. Estes podem aparecer em várias formas cristalinas e com grau de hidratação variável, do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{XH}_2\text{O}$. As condições de formação ou processamento do alumínio determinam qual óxido ou hidróxido será formado.

É identificado o $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, conhecido como “*bayerite*” em revestimentos de alumínio depositados pelo processo de aspersão térmica a chama. A proteção contra a corrosão, principalmente em meios marítimos, é beneficiada pela presença desses óxidos.

Nos processos de aspersão térmica, a atmosfera pela qual são transferidas e depositadas as partículas fundidas ou superaquecidas no bico das pistolas, constitui um fator relacionado com a formação de óxidos.

Sendo assim, na aspersão térmica deverá ser considerado que as principais fontes de oxidação são:

- A fonte de calor;
- O gás de transporte quando não for um gás inerte, havendo reação entre as partículas e o oxigênio;
- O ar do meio ambiente, que envolve a zona de transferência das partículas;
- As partículas e camadas já ancoradas ao substrato que ficam expostas ao ar do meio ambiente.

2.4.1.5.4 Espessura da camada aspergida

A espessura mínima é controlada pelo tamanho do pó ou diâmetro do arame, se a velocidade de avanço e fluxo de material se mantiverem constantes.

Já a espessura total do revestimento depende do número de passes.

Nas camadas de alumínio depositadas por aspersão térmica a chama-pó, se a espessura total do revestimento for de aproximadamente 230 μm , não será esperado a existência de porosidade passante (PAREDES et al.,2006)

A norma SIS 05-5900/67 recomenda a faixa de 130 a 300 μm para revestimentos a serem utilizados em ambientes rurais e industriais e a faixa de 230 a 380 μm para ambientes marinhos.

2.4.2 Camadas Produzidas pelo Contato do Substrato com Alumínio

Para fins referenciais, serão agora estudados os revestimentos produzidos por alonização (substrato em contato com vapor de alumínio) e aluminização em caixa. Neste último, são compostos voláteis de alumínio, normalmente haletos, que promovem a difusão do alumínio no substrato.

Nas condições normais em que esses processos são executados (atividade do alumínio no meio, temperatura e tempo) são obtidas camadas ricas em ferro.

A Figura 7 mostra o aspecto metalográfico típico de aço carbono aluminizado em caixa, onde “a” é o substrato de aço, “b” é a região de difusão do alumínio e “c” é o revestimento de alumínio.

Na região “b”, as camadas sucessivas, a partir do substrato são: Fe α com Al em solução, precipitado intergranular do intermetálico FeAl₂ (ξ) e solução sólida ordenada de FeAl.

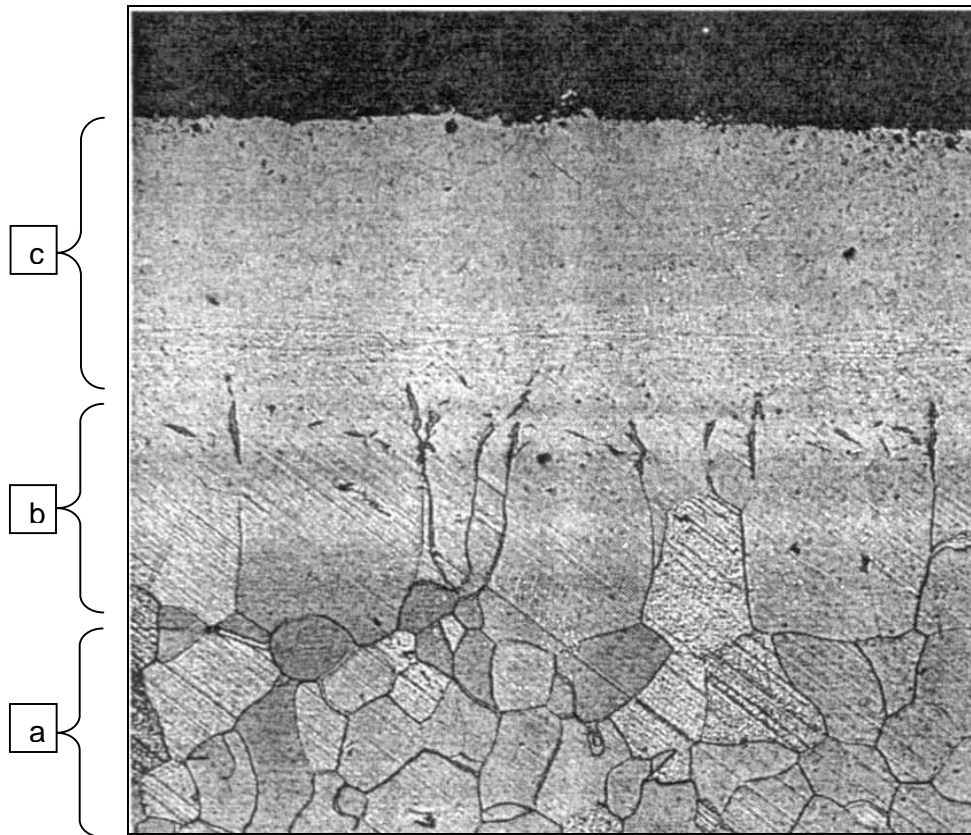


Figura 7: Aço carbono aluminizado em caixa (ASM HANDBOOK -1999)

2.4.3 Alonização

O processo de alonização é uma variante dos processos de difusão de vapor de alumínio.

A peça de trabalho é colocada em um reator na presença de finas camadas de alumínio. Este reator é hermeticamente fechado e selado, para depois ser aquecido em um forno. Ciclos de tempos e temperaturas são controlados para se obter a espessura de camada difundida e a porcentagem de alumínio na superfície da liga. A dimensão do reator é de aproximadamente 1m x 1m x 14 m, sendo esta a máxima dimensão permitida do material a ser alonizado (WEINBAUM, et al., 1987).

Neste caso, o sistema formado contém uma camada de alumínio difundida que é dificilmente removida por trabalho mecânico; dificilmente fundida por altas temperaturas e dificilmente danificável por manuseio incorreto ou acidentes.

A espessura média é de 250 μm para o aço carbono e 100 μm para o aço inoxidável.

Este processo envolve uma alta temperatura de processamento (1050°C) e, desde que o reator esteja selado e a pressão positiva durante o aquecimento, dificilmente haverá a formação de defeitos como porosidades e vazios.

Segundo MCGILL e WEINBAUM (1972), ligas obtidas por meio do processo de difusão de alumínio são utilizadas em ambientes sujeitos à altas temperaturas e à corrosão por compostos de enxofre, oxidação e carburização.

Com relação à temperatura de utilização, MCGILL e WEINBAUM (1978) descrevem que deve ser no mínimo 230 °C. Existem muitos casos em que são aplicados aços alonizados em temperaturas abaixo deste patamar com sucesso. Neste caso podem ocorrer possíveis complicações, como reações catódicas ou anódicas, ou outros fenômenos associados com a formação de fase líquida, não compensando assim a utilização, em função do custo mais elevado destes aços.

A máxima temperatura de trabalho, para o caso de substratos de aço carbono, estaria restrita a 1000 °C. No caso dos aços inoxidáveis, esta temperatura pode ser mais elevada.

Em função de suas características de elevada resistência à corrosão em ambientes corrosivos por compostos de enxofre, oxidação e carburização, estas ligas vêm sendo cada vez mais aplicada nas plantas de refino de petróleo.

Várias refinarias nos Estados Unidos substituíram nas décadas de 70 e 80, aço carbono ou aço cromo-molibdênio por aço alonizado com excelentes resultados. Assim, em instalações sujeitas à corrosão por H_2S , ataque por ácido naftênico, carburização e oxidação, cada vez mais os aços alonizados estão sendo utilizados.

As estruturas obtidas num substrato de aço inoxidável AISI 304 por alonização e aluminização em caixa são bastante semelhantes, como pode ser observado nas Figuras 8 e 9.

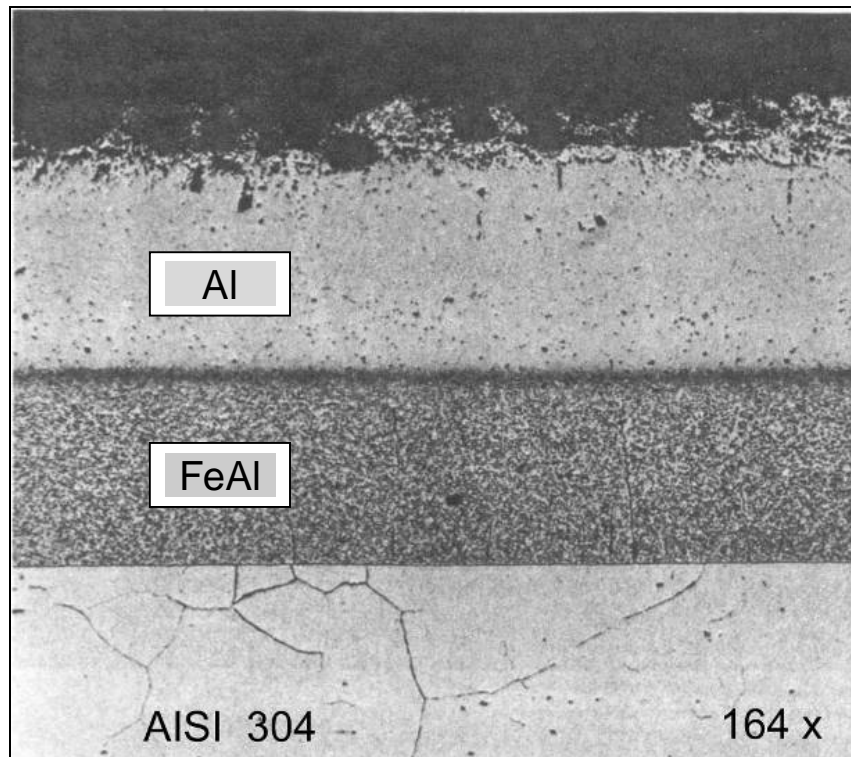


Figura 8: Estrutura do aço inoxidável alonizado.

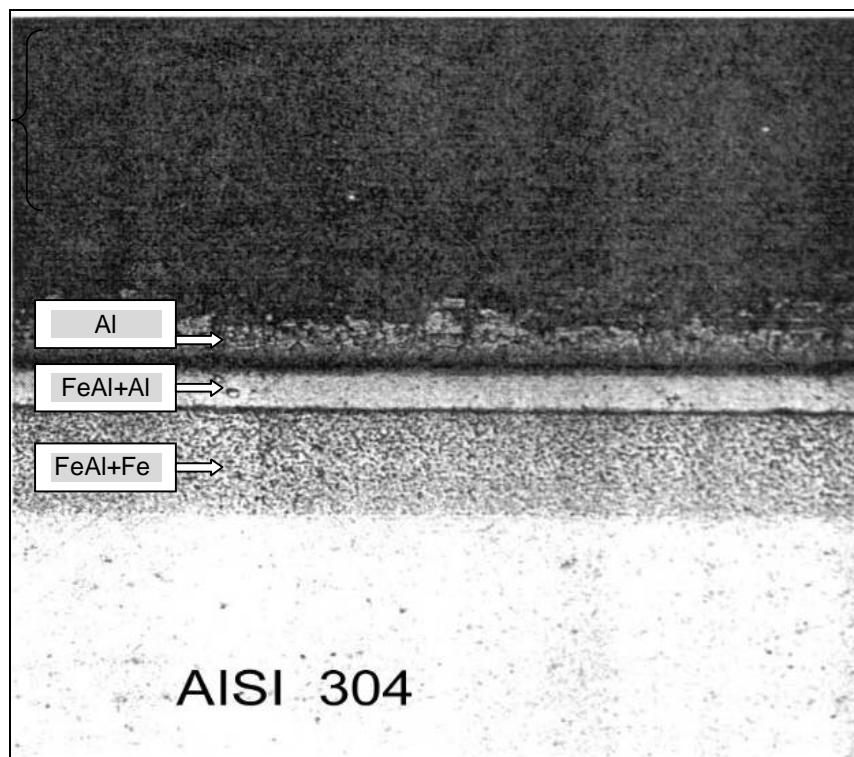


Figura 9: Estrutura do aço inoxidável aluminizado em caixa.

As camadas resultantes são, provavelmente, intermetálicos do tipo FeAl_2 (ξ) e Fe_2Al_5 (η) e intermetálicos de Ni-Al.

No Brasil, a refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR vem utilizando há muito anos os aços alonizados nas linhas de transferência da unidade de destilação.

2.4.4 Camada Produzida pelo Contato do Substrato com Al Líquido

Trata-se de revestimentos metálicos obtidos por imersão do material metálico em banho de alumínio fundido.

O aço aluminizado é obtido por imersão do substrato em um banho de alumínio puro ou alumínio contendo de 5 a 10% de silício, fundido a temperaturas entre 600 °C e 650 °C. Assim, obtém-se uma camada metálica rica em alumínio e uma camada intermediária de liga intermetálica composta de ferro e alumínio.

A Figura 10 mostra o aspecto típico de uma camada obtida por imersão em banho líquido de alumínio num substrato de aço carbono.

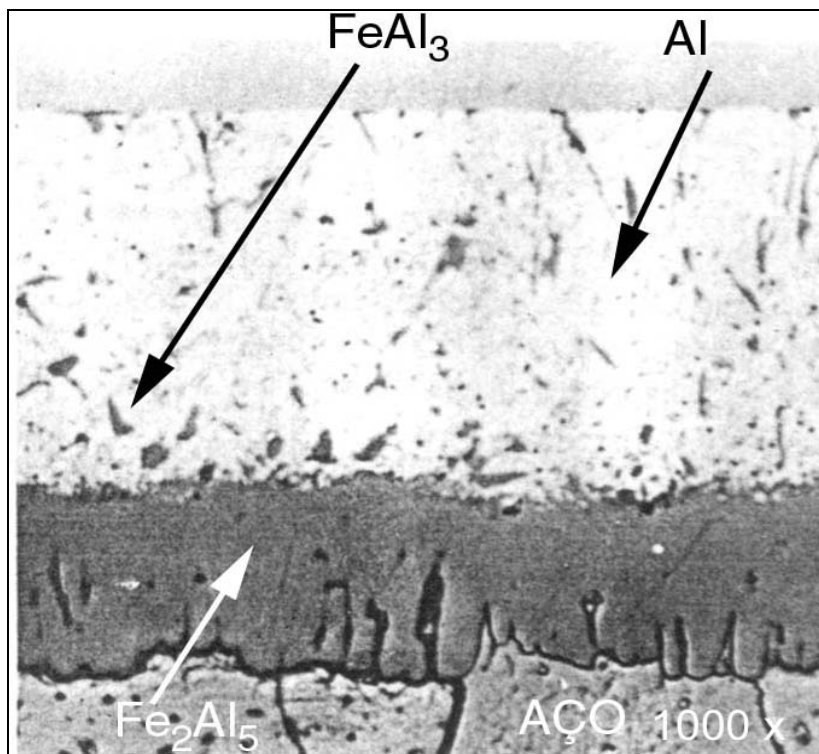


Figura 10: Camada obtida por imersão em banho líquido (ASM HANDBOOK -1999).

Nestas condições formam-se normalmente intermetálicos do tipo FeAl_3 e Fe_2Al_5 .

Os intermetálicos FeAl_3 formam-se, inicialmente, na interface entre o alumínio fundido e o substrato de aço, através da difusão dos átomos de ferro junto ao banho de alumínio.

Os intermetálicos Fe_2Al_5 formam-se entre o FeAl_3 e o substrato.

Temperatura e tempo são os fatores determinantes para a formação dos intermetálicos Fe-Al durante o processo de aluminização. Além disso, o teor de carbono do substrato é outro fator importante. MORIGANA (1955) indica que a taxa de crescimento dos compostos intermetálicos diminui com o acréscimo de carbono no substrato de aço.

KOBAYASHI et al. (2002), realizaram um trabalho com o objetivo de comparar os intermetálicos formados e as propriedades mecânicas, em diferentes temperaturas no banho de alumínio líquido. Para o banho de alumínio líquido foi utilizado alumínio 99,7 %. As temperaturas de ensaio foram respectivamente 973 K, 1023 K, 1073 K, 1123 K e 1173 K e as amostras foram imersas durante 300 s. Os resultados obtidos são mostrados nas microestruturas da Figura 11.

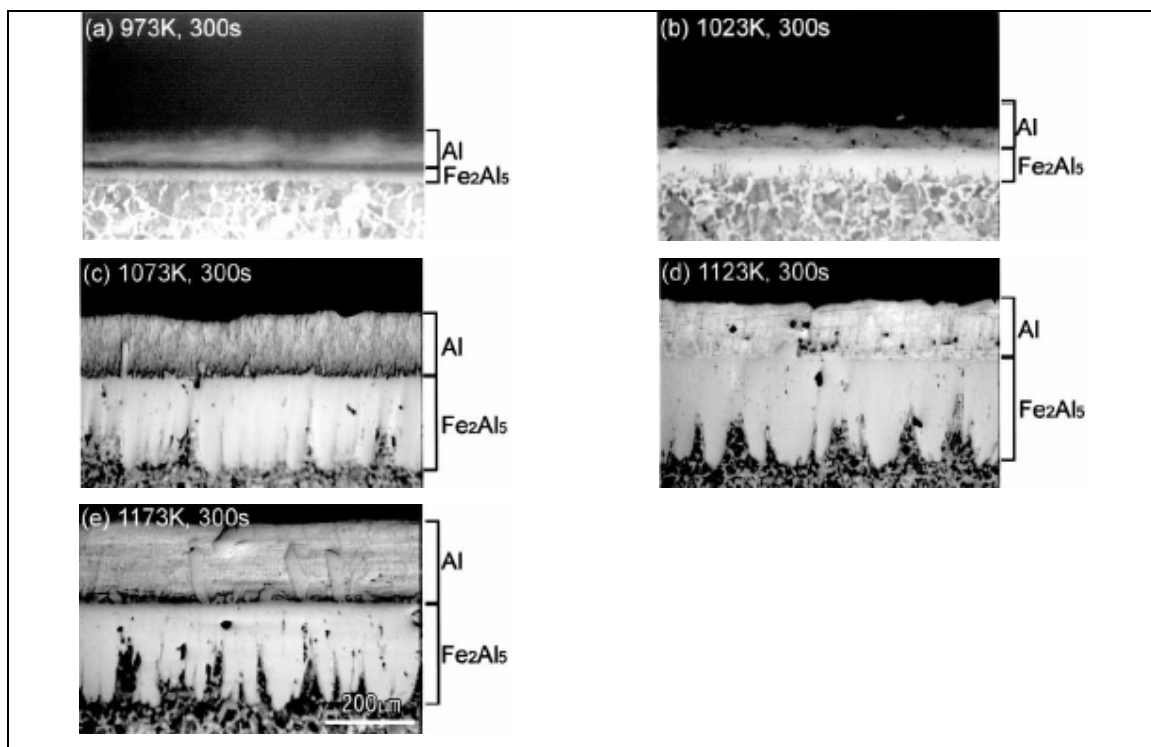


Figura 11: Amostras após imersão em banho líquido (KOBAYASHI et al., 2002).

Na Figura 11 (a – e) verifica-se a presença de duas fases compostas por alumínio e intermetálico Fe_2Al_5 respectivamente, evidenciadas através de resultados de análise por raios-X. Os resultados obtidos são condizentes com a literatura.

No caso das amostras ensaiadas em temperaturas superiores a 1073 K houve um crescimento colunar da fase Fe_2Al_5 em direção ao alumínio puro, sendo que nestas regiões provavelmente haja a formação de intermetálicos do tipo FeAl_3 .

A espessura do revestimento aumenta com o aumento da temperatura do banho líquido.

Para a camada intermetálica, há uma saturação a temperaturas acima de 1073 K. A interface entre a fase Fe_2Al_5 e o substrato de aço é irregular, devido à morfologia tipo “tongue-like” desta fase. Com o aumento da temperatura, a irregularidade de interface tende a aumentar.

KOBAYASHI et al. (2002) realizaram também tratamento térmico nas amostras aluminizadas através de contato com banho líquido. Apesar da aluminização promover a formação de intermetálicos do tipo Fe_2Al_5 , estes não são os mais indicados para aplicações que necessitam de resistência à corrosão elevada e aplicações estruturais.

Para se obter os intermetálicos FeAl e Fe_3Al , foram realizados tratamentos térmicos nas amostras a diferentes temperaturas e tempos. Os resultados foram analisados através das microestruturas obtidas, fases presentes (raio-X) e microdureza.

As microestruturas obtidas através do tratamento térmico durante 1200 s e temperaturas de 873 K, 1073 K, 1273 K e 1373 K podem ser ver visualizadas na Figura 12.

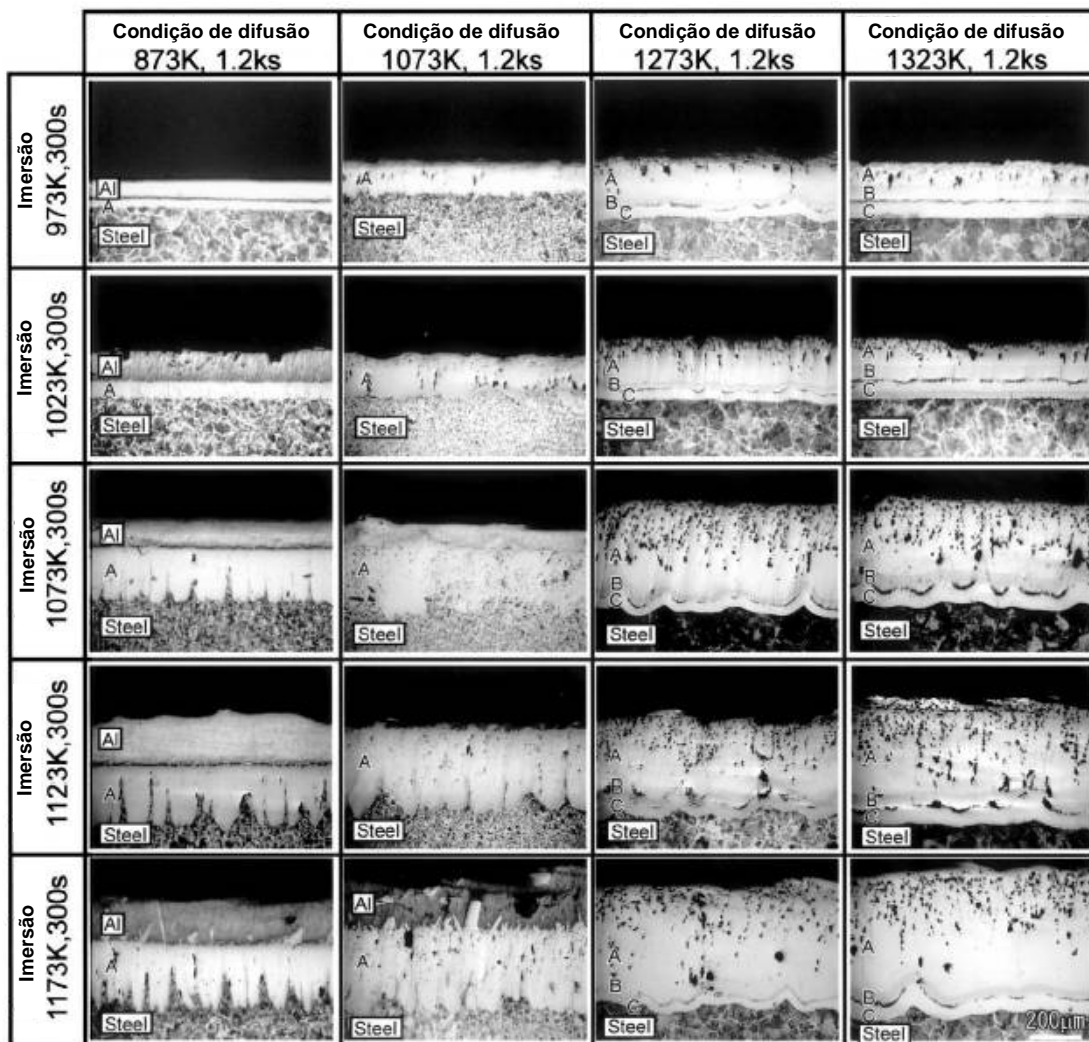


Figura 12: Microestrutura das amostras termicamente tratadas durante 1200 s.

As microestruturas da Figura 12 mostram o aspecto das amostras após o tratamento. Verifica-se além do alumínio puro, a existência de 3 regiões distintas (A, B e C), onde seriam formados os diferentes tipos de intermetálicos. Em A há formação de fase Fe_2Al_5 , em B forma-se a fase FeAl , e em C, há formação de intermetálico do tipo Fe_3Al , identificados através de análises de raios-X.

As áreas em preto, formadas a temperatura acima de 1073 K, são provavelmente óxidos formados devido à alta temperatura de tratamento térmico.

A formação de intermetálicos do tipo FeAl e Fe_3Al , se deu somente nas amostras onde o tratamento foi realizado a altas temperaturas (maior que 1273 K).

A Figura 13 mostra a microestrutura das amostras tratadas termicamente durante 3600 segundos.

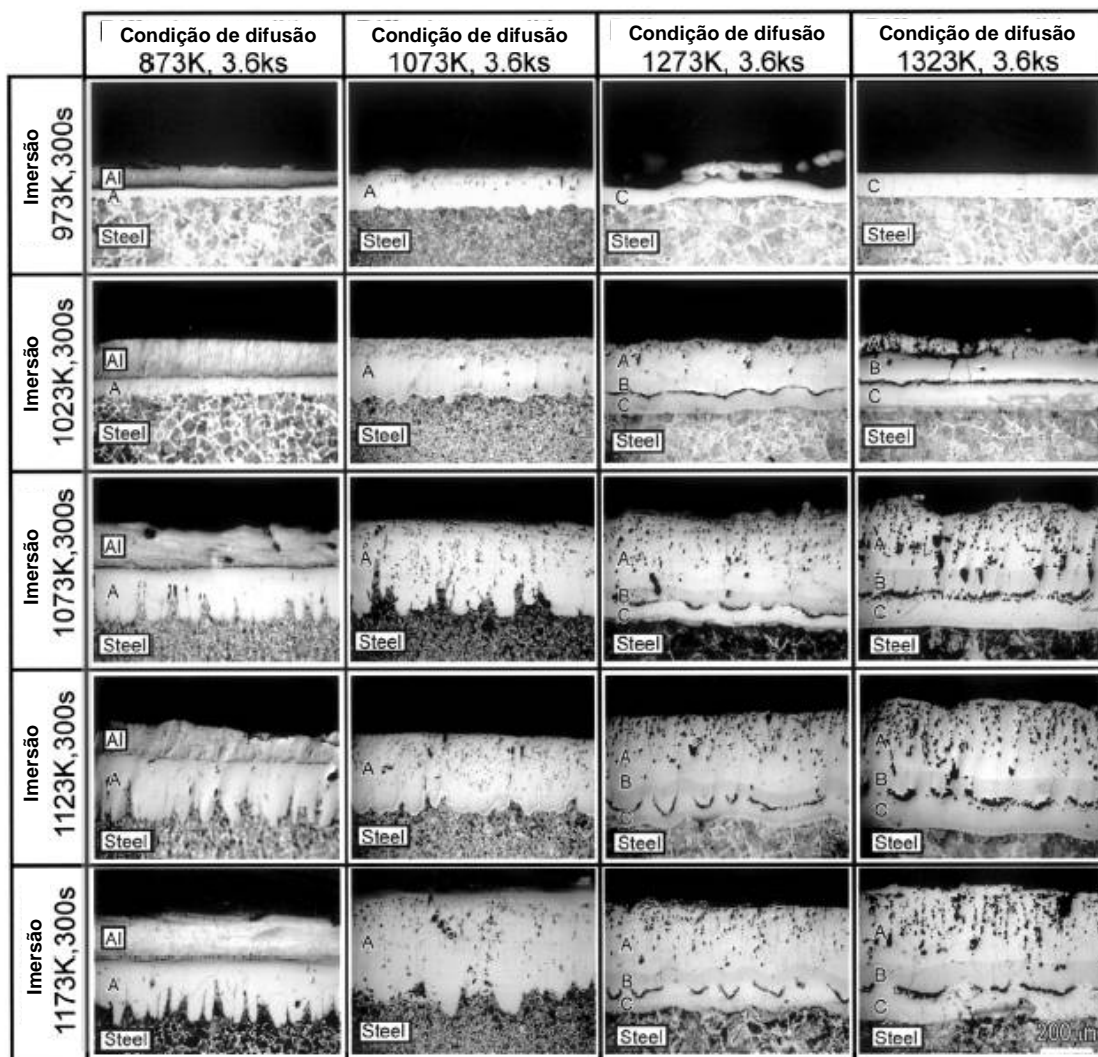


Figura 13: Microestrutura das amostras termicamente tratadas durante 3600 s.

Em função da temperatura da aluminização e da temperatura de tratamento térmico houve o desaparecimento da camada superficial de alumínio puro nestes corpos de prova. Assim como nas amostras termicamente tratadas durante 1200 s, quando o tratamento térmico foi realizado durante 3600 s, a formação de intermetálicos FeAl e Fe_3Al ocorreu somente a temperaturas acima de 1273 K. A formação destas fases ocorre entre as linhas de intermetálico Fe_2Al_5 e o substrato de aço carbono.

A espessura variou conforme a temperatura e tempo de ensaio, sendo que quanto maior a temperatura e o tempo, maior a espessura formada. Inicialmente estas fases exibiam uma forma irregular, em função da forma tipo “tongue-like” do intermetálico Fe_2Al_5 .

Também com o acréscimo da temperatura e tempo, houve a transformação de uma forma irregular para a forma plana. Em função da maior temperatura houve também uma maior quantidade de óxido formada, sendo que houve formação principalmente na fase Fe_2Al_5 e na interface entre as fases FeAl e Fe_3Al .

Para verificar a formação dos intermetálicos, KOBAYASHI et al. (2002) realizaram perfis de microdureza Vickers nas amostras tratadas a temperatura de 873 K e 1373 K, durante 3600 s.

Segundo LISON (1998), os valores de dureza para os diferentes tipos de intermetálicos variam conforme a porcentagem de alumínio na liga. A tabela 5 mostra os valores de dureza Vickers medidos.

Tabela 5: Valores de microdureza de diversos intermetálicos Fe-Al.

Fase	Porcentagem de Al [%]	Dureza Vickers
Fe_3Al	13,9 %	250 a 350
FeAl	32,6 %	400 a 520
FeAl_2	49,1 %	1000 a 1050
Fe_2Al_5	55,0 %	1000 a 1100
FeAl_3	59,0 %	820 a 980
Fe_2Al_7	63,0 %	650 a 680

Verifica-se que os valores de dureza aumentam com o aumento da porcentagem de alumínio até aproximadamente 55%, e após este valor tendem a diminuir.

Os intermetálicos com alumínio na faixa de 50 a 55% são extremamente frágeis. A esta faixa de porcentagem de alumínio estariam relacionados os intermetálicos Fe_2Al_5 e FeAl_3 que, segundo BENAMATI (1996), seriam extremamente frágeis. GLASBRENNER (1998) escreve que intermetálicos do tipo Fe_2Al_5 com elevada dureza e fragilidade podem ser transformados em uma fase menos frágil através de tratamento térmico após revestimento.

Os resultados da análise de dureza das amostras tratadas a 873 K durante 3600 segundos podem ser visualizados na Figura 14.

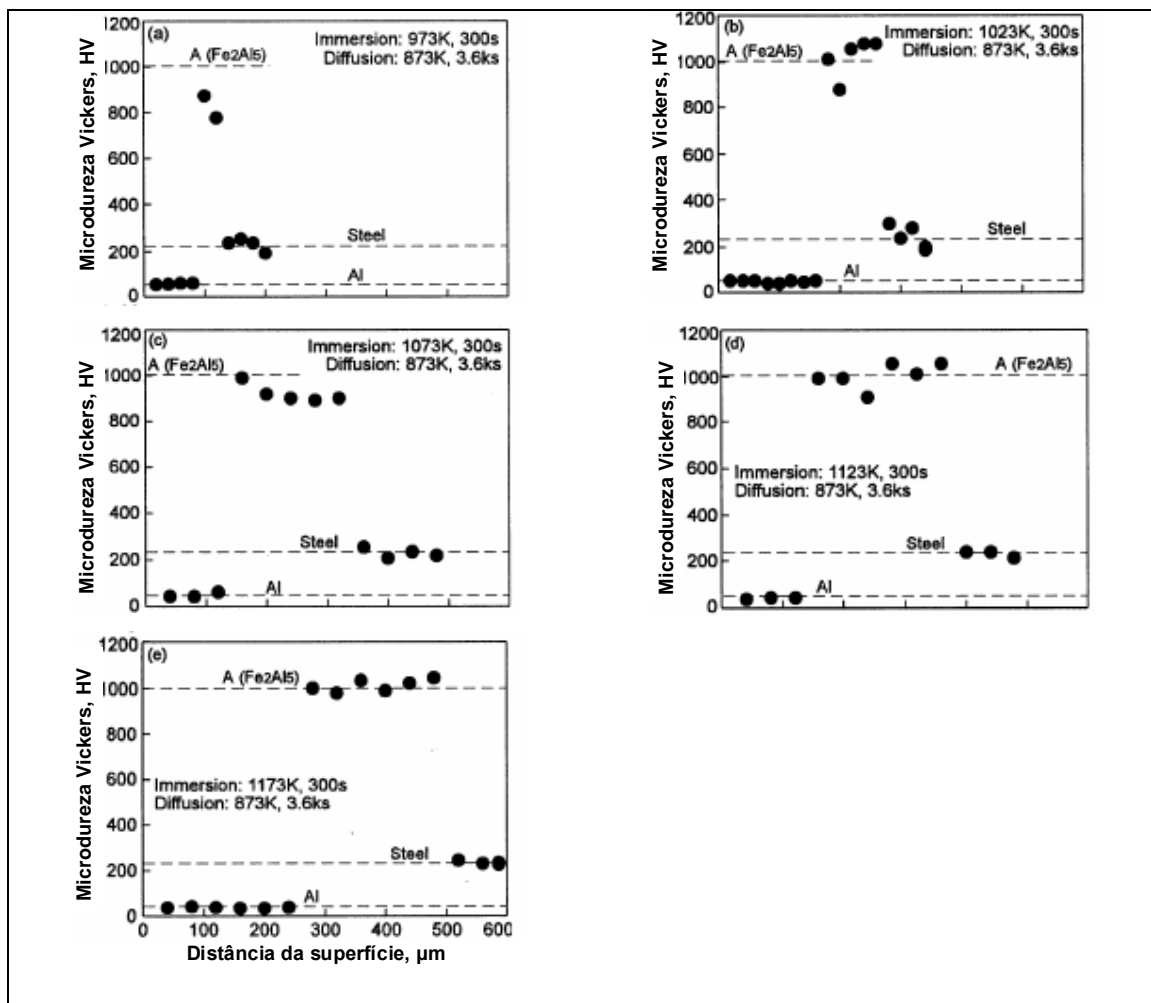


Figura 14: Perfis de microdureza - 873 K - 3600 s. - KOBAYASHI et al., (2002).

Em função da baixa temperatura de tratamento, não houve formação das fases FeAl e Fe_3Al . Verifica-se que os valores de microdureza mudam abruptamente de HV50 a HV900, na interface entre o alumínio e o intermetálico Fe_2Al_5 . Apesar da espessura do revestimento variar em função da temperatura de imersão no banho de alumínio líquido, os valores de dureza permanecem constantes e podem ser caracterizados como sendo HV50 para o revestimento de alumínio e HV900 para a fase intermetálica.

Os resultados das amostras tratadas a 1100°C durante 3600 segundos são mostrados na Figura 15.

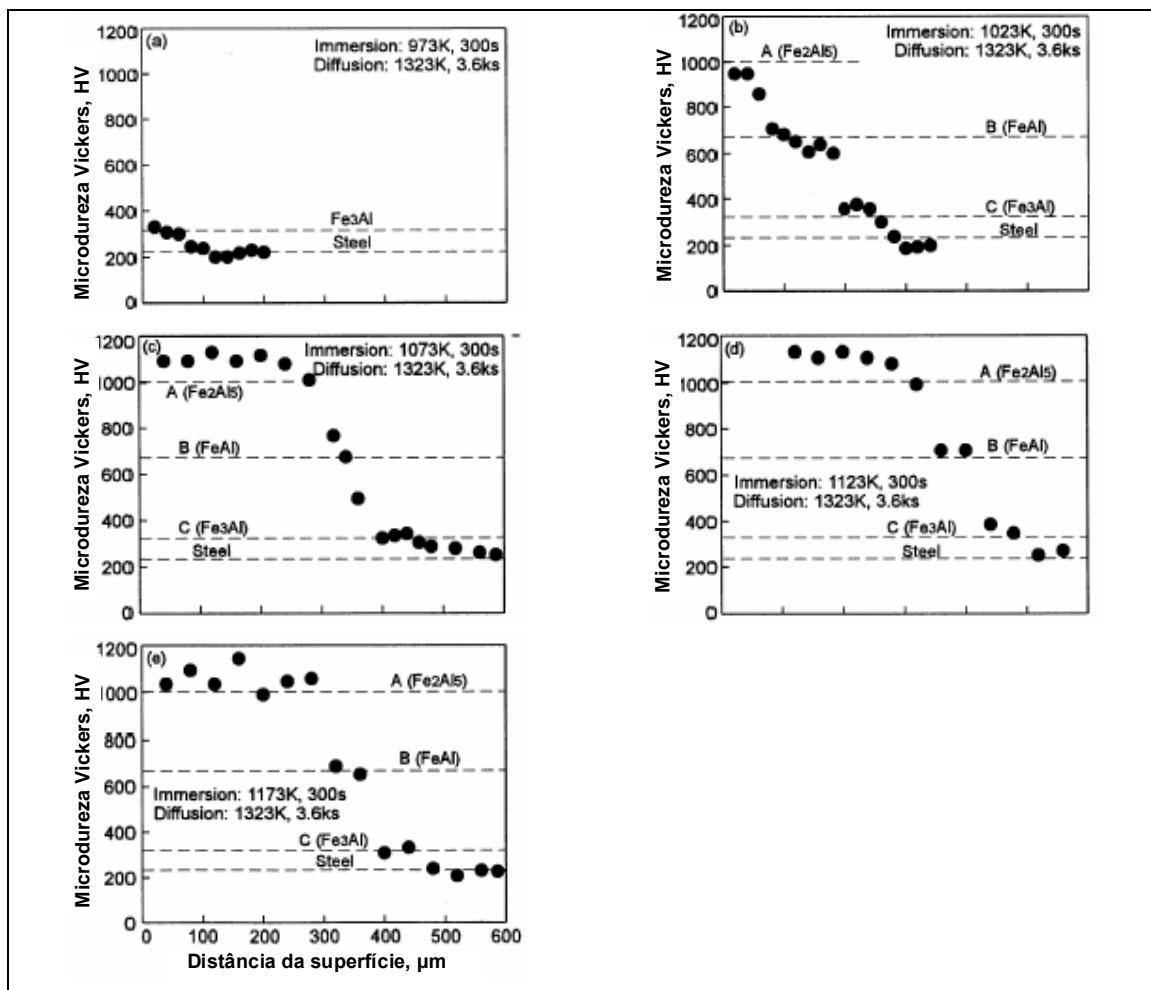


Figura 15: Perfis de microdureza - 1373 K - 3600 s. - KOBAYASHI et al., (2002).

Com o tratamento realizado a alta temperatura, além das fases presentes na aluminização, há também a formação de fases do tipo FeAl e Fe₃Al. Os perfis de microdureza apresentados na Figura 15 mostram que os valores médios de dureza para as fases são de HV1000 para o intermetálico Fe₂Al₅, HV660 para o intermetálico FeAl e HV320 para o Fe₃Al.

As diferentes temperaturas em que foram realizadas a aluminização são responsáveis principalmente pela espessura do revestimento obtida. Com a maior temperatura, a camada formada é mais espessa.

2.4.4 Camada Produzida por Tratamento Térmico pós-Aspersão Térmica

OKI (1992) apresentou um trabalho bastante detalhado sobre a estrutura de camadas aspergidas com alumínio puro, sobre aço carbono com 0,55% C, e inoxidável tipo AISI 304.

A estrutura de camadas tratadas a 550 °C durante 3 horas, a 650 °C durante 1 e 3 horas, e a 850 °C durante 1 hora estão reproduzidas na Figura 16.

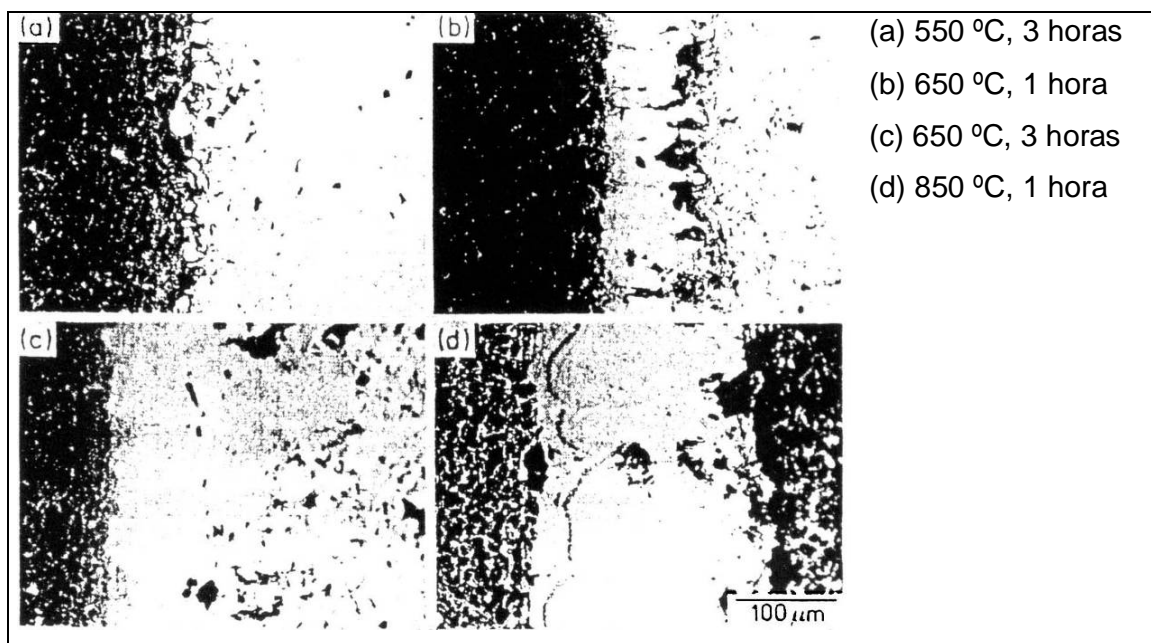


Figura 16: Camadas tratadas termicamente - substrato de aço carbono (OKI, 1992).

As fases presentes foram identificadas por difração de Raios X, dando os resultados mostrados na Figura 17.

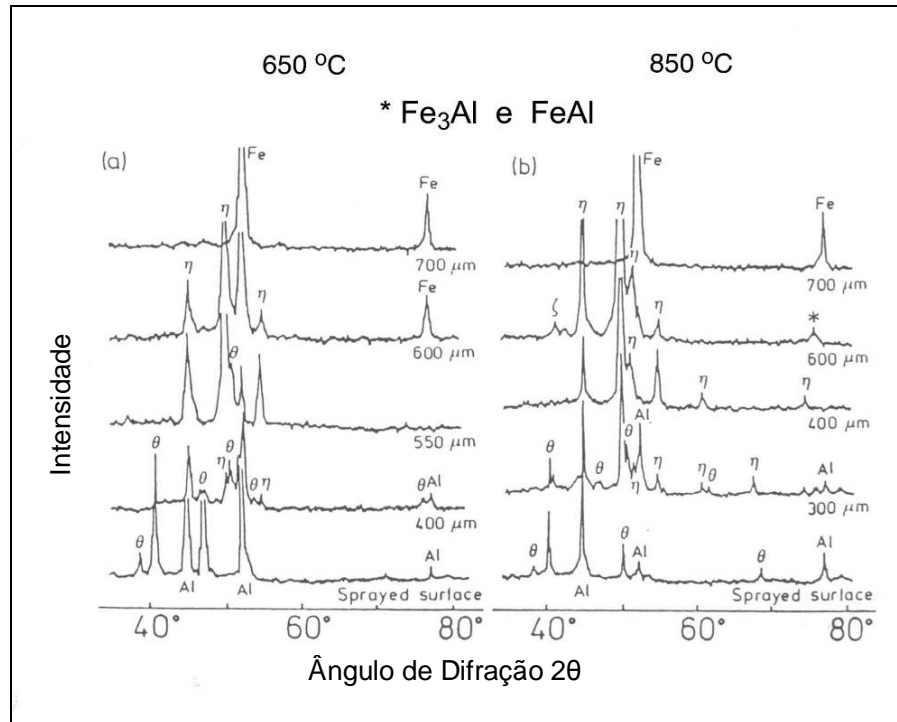


Figura 17: Difração de raio X – substrato de aço carbono (OKI, 1992).

Os resultados de ensaios de dureza Vickers (HV 0,05), em seção transversal, são mostrados na Figura 18:

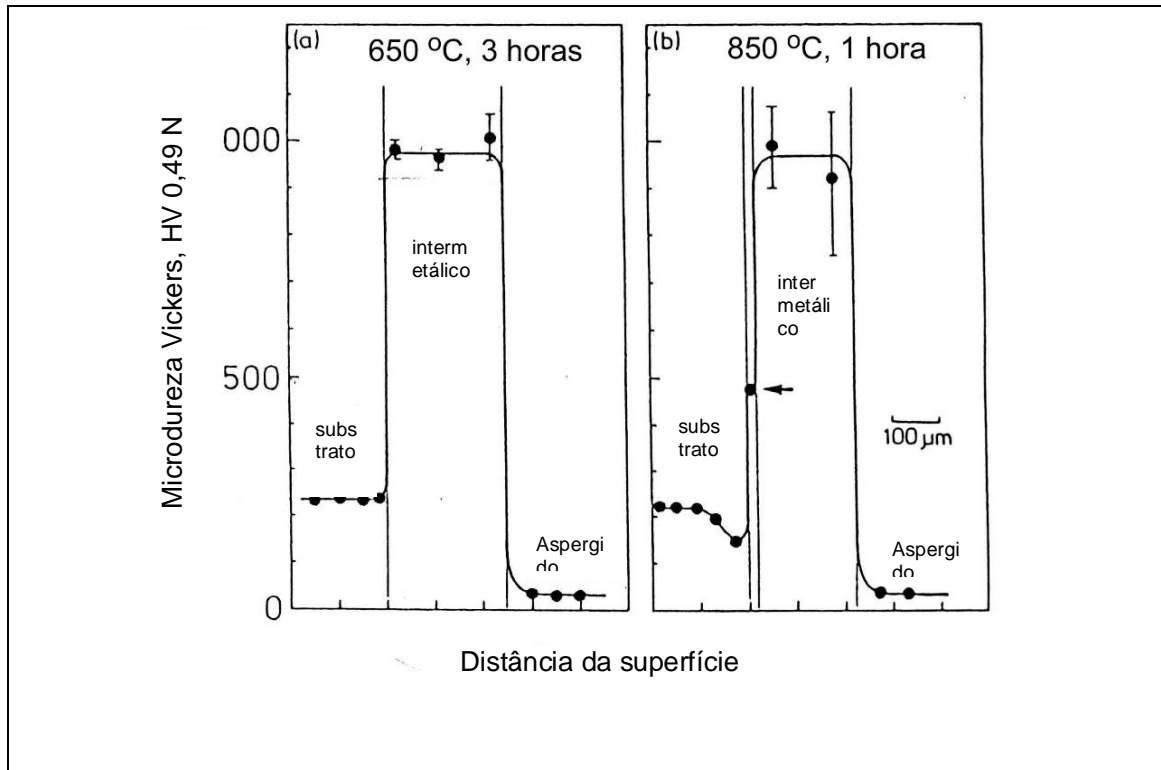


Figura 18: Resultados de microdureza vickers –substrato de aço carbono (OKI, 1992).

Analogamente, as Figuras 19, 20 e 21 apresentam resultados para substratos de aço inoxidável tipo AISI 304, tratados a 750 °C, 850 °C e 950 °C.

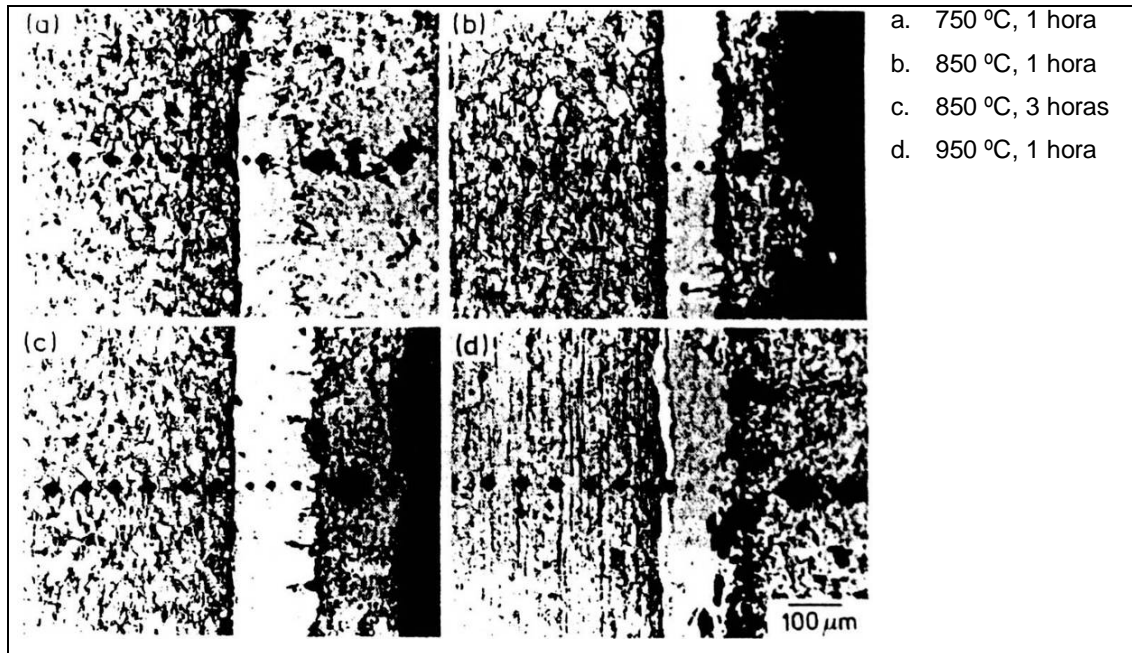


Figura 19: Camadas tratadas termicamente – substrato de aço inoxidável (OK, 1992).

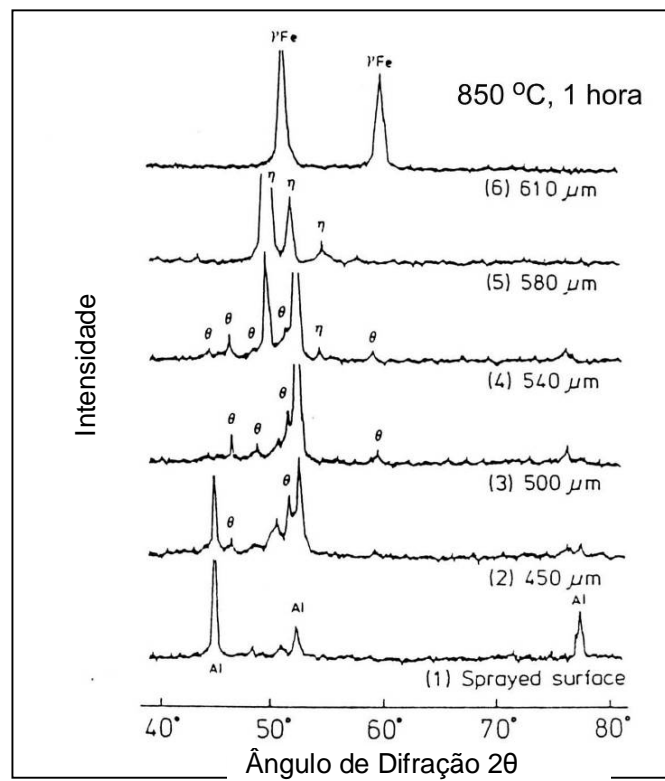


Figura 20: Difração raio X – substrato de aço inoxidável (OKI, 1992)

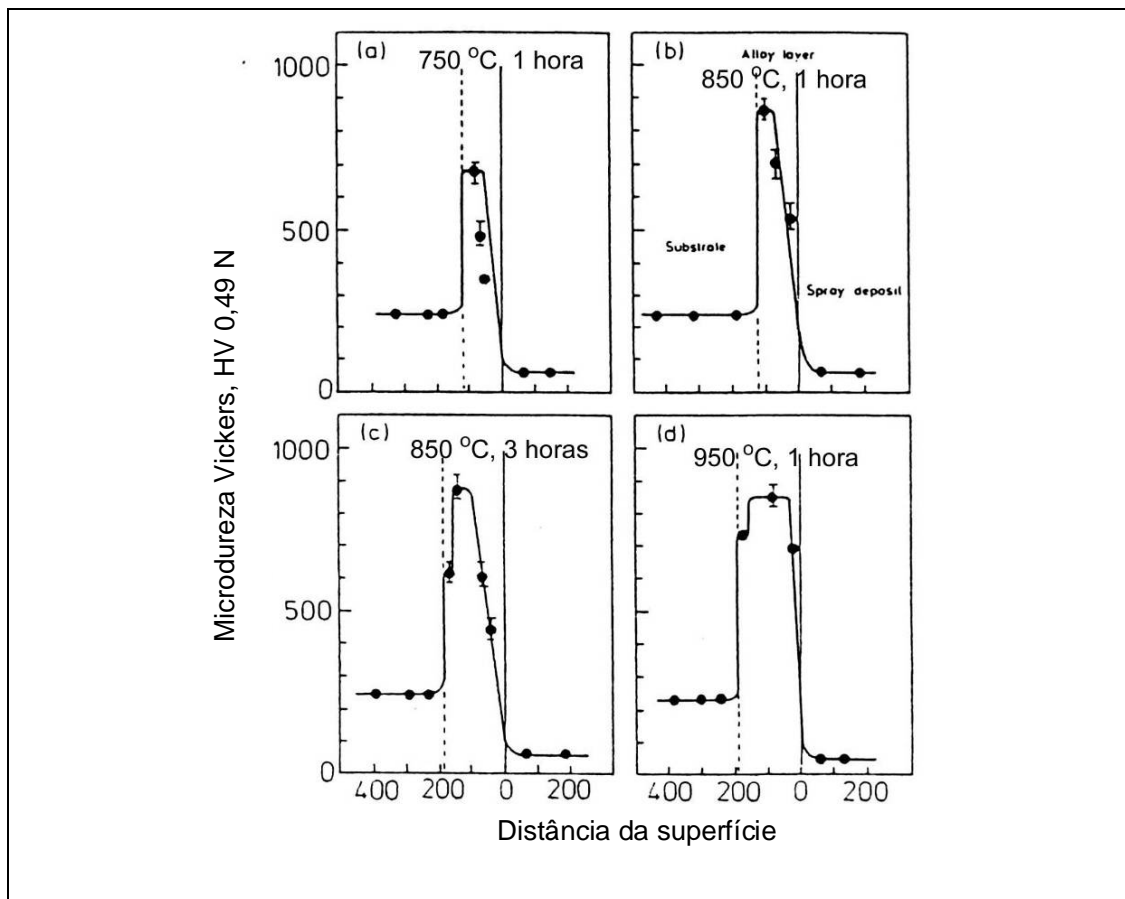


Figura 21: Microdureza vickers – substrato de aço inoxidável (OKI, 1992).

3 METODOLOGIA

Para realização dos experimentos foi adotado o processo de aspersão térmica a pó com chama oxiacetilênica porque:

- a) Permite a utilização de material de aporte na forma de pó;
- b) Pode ser utilizado em campo e apresenta baixo custo relativo;
- c) Apresenta condições favoráveis à formação de intermetálicos porque é possível controlar com facilidade os parâmetros e procedimentos de aspersão térmica;
- d) Existe disponibilidade para uso desses equipamentos.

Na preparação do material de revestimento, os pós de ferro e de alumínio, ainda separados, foram previamente desidratados em estufa a 110°C pelo período de, no mínimo, 24 horas. Na sequência, foram peneirados em malhas #250 e #325 em uma peneira vibratória com $\frac{3}{4}$ da intensidade total, durante aproximadamente 12 minutos. Como resultado desta operação, foi aproveitado somente o pó que ficou retido na malha #325, garantindo-se assim a granulometria desejada com partículas variando de 44 μm a 63 μm .

Foram então preparadas três diferentes misturas de pós de ferro e de alumínio, cuja seleção foi feita após testes preliminares realizados no “Labats”, com as seguintes proporções, em peso:

- 10% de alumínio e 90% de ferro;
- 15% de alumínio e 85% de ferro;
- 20% de alumínio e 80% de ferro.

Cada uma dessas proporções dos pós de ferro e alumínio foi misturada em um recipiente misturador metálico tipo Y, sempre limpo e seco, rotacionado em um torno mecânico a 50 rpm, por 2 horas.

Essas misturas de pós de ferro e de alumínio foram então acondicionadas em potes de vidro e novamente desidratados em estufa a 110°C pelo período de, no mínimo, 24 horas. Após este procedimento, os potes com as misturas ficaram guardados em estufa a 50 °C para fossem mantidas secas até a ocasião da sua utilização no processo de aspersão térmica.

Foram utilizados pós comerciais de ferro e de alumínio com índices de pureza mínima de 98% e 99% respectivamente.

Considerando que foi definido que seriam aspergidos dois corpos de prova para cada proporção de mistura de pós, foram, então, recortados seis pedaços de chapa de aço ABNT 1020 com dimensões de 90 mm x 50 mm x 3 mm para servirem de substratos.

Dessa maneira, ficou definido que os corpos de prova seriam assim denominados:

- Corpos de prova 1A e 1B para a mistura com 15% Al e 85% Fe;
- Corpos de prova 2A e 2B para a mistura com 20% Al e 80% Fe;
- Corpos de prova 3A e 3B para a mistura com 10% Al e 90% Fe.

Estes substratos sofreram o processo recomendado para obtenção da limpeza e rugosidade superficial necessários à aderência do revestimento. Para tanto, foi realizado jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco com granulometria 36 / Alundum 38 A, com pressão de 100 psi e distância aproximada de 100 mm. Com estes procedimentos foram alcançados, em todos os substratos, uma superfície com grau de limpeza Sa3. O grau de limpeza Sa3 foi observado por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN – 01/70. O equipamento utilizado para esta operação foi uma cabine de jateamento marca CMV modelo 65 9075, mostrada na Figura 22.



Figura 22: Cabine de jateamento CMV 65 9075 E.

A medição da rugosidade das superfícies jateadas a serem aspergidas foi realizada por escaneamento em cinco diferentes posições, com um rugosímetro portátil com apalpador de contato mecânico, marca Mitutoyo, modelo SJ-201.

Sob as mesmas condições, foram também preparadas nove chapas de aço ABNT 1020 com dimensões 75 mm x 50 mm x 1,25 mm, para que servissem de amostras no teste de aderência pelo ensaio de dobramento.

Este teste tem a finalidade de qualificar os parâmetros do processo quanto à aderência do revestimento ao substrato, uma vez que os corpos de provas serão aspergidos sob os mesmos parâmetros em que foram aspergidas as amostras para ensaio de dobramento. Sendo assim, se estas amostras são aprovadas no teste de dobramento, significa que o processo está qualificado para a preparação dos corpos de provas principais.

Concluídas estas operações, cada um desses corpos de prova foi guardado em estufa até o momento em que seriam utilizados como substrato no processo de aspersão térmica.

Uma vez preparados os substratos e as misturas de pós para o revestimento, foram então realizados os revestimentos das amostras para a realização do ensaio de dobramento.

A Figura 23 apresenta o dispositivo de fixação para o revestimento das amostras utilizadas para qualificar o processo em relação aos parâmetros da aspersão térmica por meio de ensaios de dobramento.

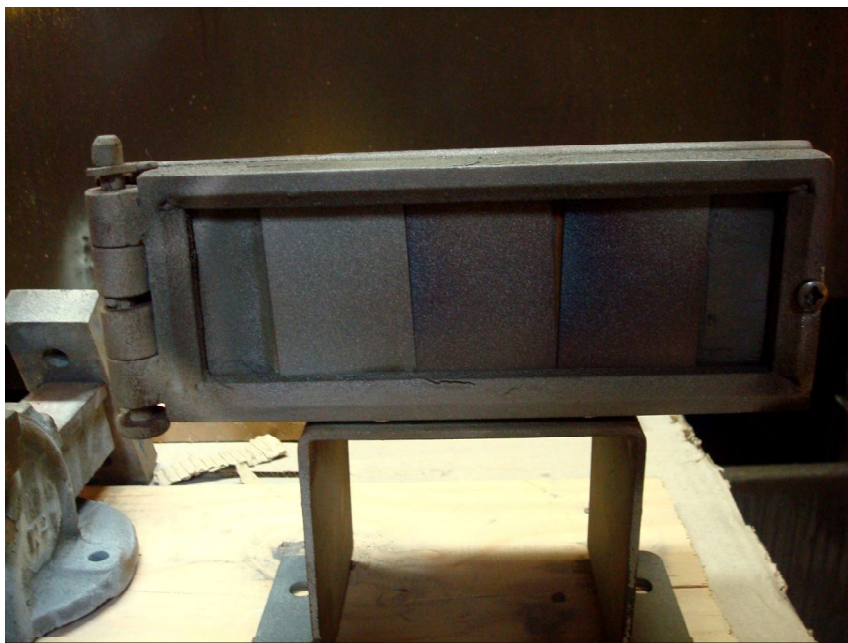


Figura 23: Dispositivo para aspersão de amostras destinadas ao ensaio de dobramento.

Para a realização do revestimento, foram utilizadas as instalações para aspersão térmica a pó com chama oxiacetilênica, existentes no Laboratório de Aspersão Térmica da UFPR (Labats). Nestas instalações, entre outros equipamentos estão presentes a Pistola Sulzer Metco 6P-II mostrada na Figura 24 e a Unidade Alimentadora de Pó 5MP mostrada na Figura 25.



Figura 24: Pistola para a aspersão térmica a chama-pó 6P-II.



Figura 25: Unidade alimentadora de pó sulzer metco - 5MPE.

As condições adotadas para a realização do revestimento pelo mencionado processo foram: vazão de oxigênio - 40 m³/h, vazão de acetileno - 35 m³/h, vazão de nitrogênio - 15 m³/h, pressão do nitrogênio – 40 psig, pressão de ar comprimido – 60 psi, taxa de alimentação do pó – 30 g/min, distância de aspersão da pistola ao substrato – 100 mm, velocidade de avanço de aproximadamente 10 mm/s, 4 passes.

Para a verificação da espessura média dos revestimentos foram efetuadas, com um paquímetro digital, duas medições em cada chapa revestida e os valores obtidos variaram entre 150 μm e 200 μm .

O pré-aquecimento do substrato foi realizado à temperatura de 120°C.

Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Variáveis adotadas no processo de revestimento.

Variáveis	Valores utilizados
Pré-aquecimento	120 °C
Distância de projeção	100 mm
Fluxo de oxigênio	40 m³/h
Fluxo de acetileno	35 m³/h
Fluxo de nitrogênio	15 m³/h
Pressão de nitrogênio	40 psig
Taxa de alimentação	30 g/min
Número de passes	4

Depois de aspergidas, as amostras foram submetidas aos ensaios de dobramento sob as seguintes condições: diâmetro de cutelo - 13 mm, diâmetro dos apoios - 32 mm, distância entre apoios - 22 mm e ângulo de dobramento de 180°.

Uma vez que as amostras foram aprovadas no ensaio de dobramento, foram então realizados, sob as mesmas condições e parâmetros de processo, os revestimentos nos corpos de prova.

Primeiramente foram aspergidos os corpos de prova 1A e 1B com pó composto de 15% de alumínio e 85% de ferro.

Num segundo momento, foram aspergidos os corpos de prova 2A e 2B com pó composto de 20% de alumínio e 80% de ferro.

Por último, foram aspergidos os corpos de prova 3A e 3B com pó composto de 10% de alumínio e 90% de ferro.

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam etapas da realização do revestimento dos corpos de provas de aço carbono com pós de ferro e de alumínio misturados.



Figura 26: Aspersão térmica a chama oxiacetilênica – pó.

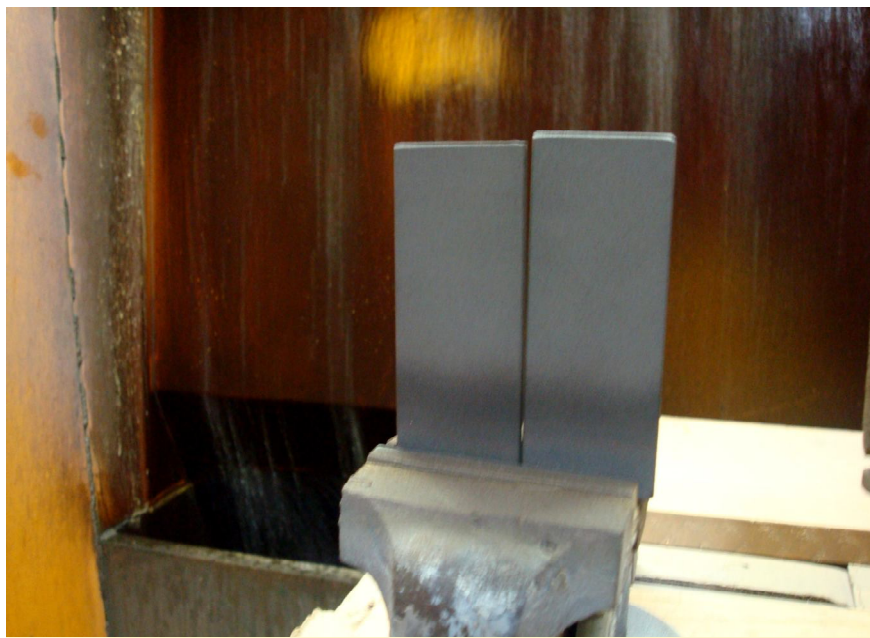


Figura 27: Corpos de prova após a aspersão térmica a chama oxiacetilênica.

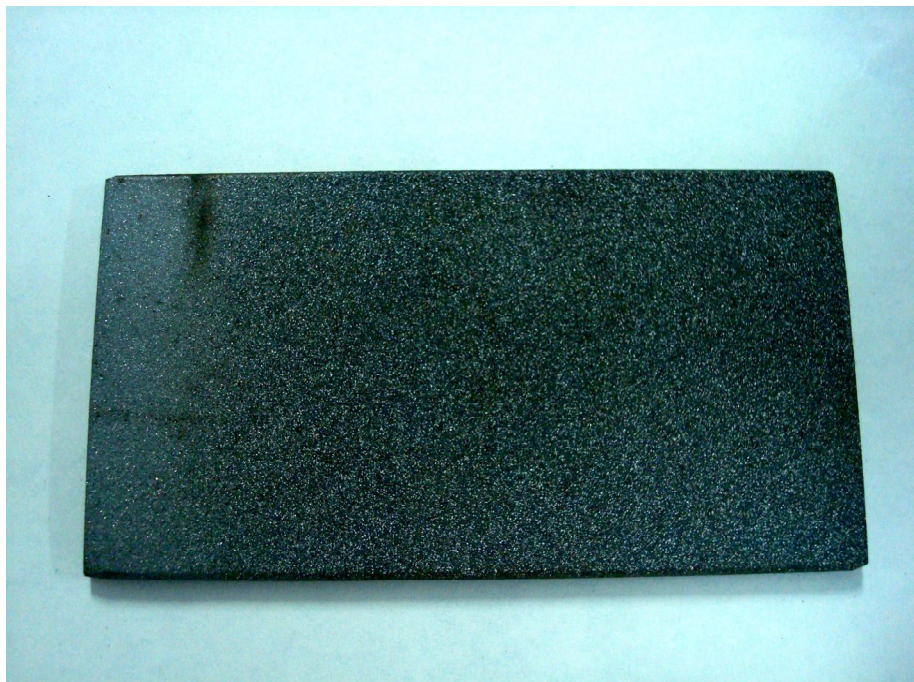


Figura 28: Aspecto do corpo de prova aspergido.

Para análise dos resultados, os corpos de prova foram cortados perpendicularmente em relação à superfície aspergida e embutidos em baquelite. As amostras preparadas e embutidas foram então lixadas em politriz com lixas 220, 320, 400, 600 e 1200 e então polidas com alumina em feltro molhado.

A caracterização dos corpos de prova por microscopia ótica (MO) foi realizada no Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (LAMATS). Para a análise microestrutural com microscópio ótico, os corpos de prova polidos foram atacados com reagente Nital 2% durante 20 segundos. Este tipo de reagente revela a estrutura do aço carbono utilizado como substrato, mostrando a interface entre o substrato e o revestimento, não atacando o mesmo. O equipamento utilizado foi o Microscópio Olympus BX 51M com câmera digital para aquisição de imagens.

A microscopia eletrônica (MEV) e a espectrografia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas no Instituto de Tecnologia do Paraná (LACTEC) com a utilização o microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 QUALIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

De acordo com a literatura, o revestimento depositado por aspersão térmica a chama, apresenta também em sua estrutura, poros, vazios, óxidos e salpicos. Estes aspectos foram analisados de forma indireta em sua influência nos resultados do ensaio de aderência por dobramento apresentado nos itens 4.1.1 e 4.1.2. Este estudo busca em sua essência, alcançar a formação de intermetálicos Fe-Al durante o processo de aspersão térmica sem tratamentos térmicos posteriores.

4.1.1 Rugosidade

As Tabelas 7 a 12 apresentam as medidas de rugosidade obtidas nos corpos de prova, em μm :

- Corpo de prova 1A:

Tabela 7: Medições de rugosidade para o corpo de prova 1A

Medição de rugosidade corpo de prova 1A		
Ra	Ry	Rq
8,23	50,86	10,39
6,37	39,12	7,93
7,58	49,68	9,89
8,28	58,10	10,96
7,85	55,89	10,77
<i>Média = 7,66</i>	<i>Média = 50,73</i>	<i>Média = 9,99</i>

- Corpo de prova 1B:

Tabela 8: Medições de rugosidade para o corpo de prova 1B

Medição de rugosidade corpo de prova 1B		
Ra	Ry	Rq
7,61	43,23	9,40
7,87	48,77	9,93
7,69	48,22	9,88
7,09	44,96	8,79
5,84	37,89	7,32
<i>Média = 7,22</i>	<i>Média = 44,61</i>	<i>Média = 9,06</i>

- Corpo de prova 2A:

Tabela 9: Medições de rugosidade para o corpo de prova 2A

Medição de rugosidade corpo de prova 2A		
Ra	Ry	Rq
8,08	48,51	10,00
8,64	44,50	10,21
8,14	48,53	10,34
9,45	58,72	12,01
9,11	51,72	11,21
<i>Média = 8,68</i>	<i>Média = 50,40</i>	<i>Média = 10,75</i>

- Corpo de prova 2B:

Tabela 10: Medições de rugosidade para o corpo de prova 2B

Medição de rugosidade corpo de prova 2B		
Ra	Ry	Rq
7,66	46,71	9,62
7,11	46,35	9,36
7,69	51,64	9,78
8,35	47,74	10,32
6,95	50,61	9,39
<i>Média = 7,55</i>	<i>Média = 48,61</i>	<i>Média = 9,69</i>

- Corpo de prova 3A:

Tabela 11: Medições de rugosidade para o corpo de prova 3A

Medição de rugosidade corpo de prova 3A		
Ra	Ry	Rq
6,97	45,58	8,77
8,03	49,88	10,27
8,12	52,98	10,47
8,46	52,70	10,54
7,94	47,57	10,16
<i>Média = 7,90</i>	<i>Média = 49,74</i>	<i>Média = 10,04</i>

- Corpo de prova 3B:

Tabela 12: Medições de rugosidade para o corpo de prova 3B

Medição de rugosidade corpo de prova 3B		
Ra	Ry	Rq
8,17	47,54	12,05
9,68	58,73	12,05
8,59	51,42	10,85
9,24	53,95	11,53
7,05	42,25	8,88
<i>Média = 8,55</i>	<i>Média = 50,78</i>	<i>Média = 11,07</i>

4.1.2 Dobramento

Os aspectos dos corpos de prova após o dobramento estão apresentados nas Figuras 29, 30 e 31.

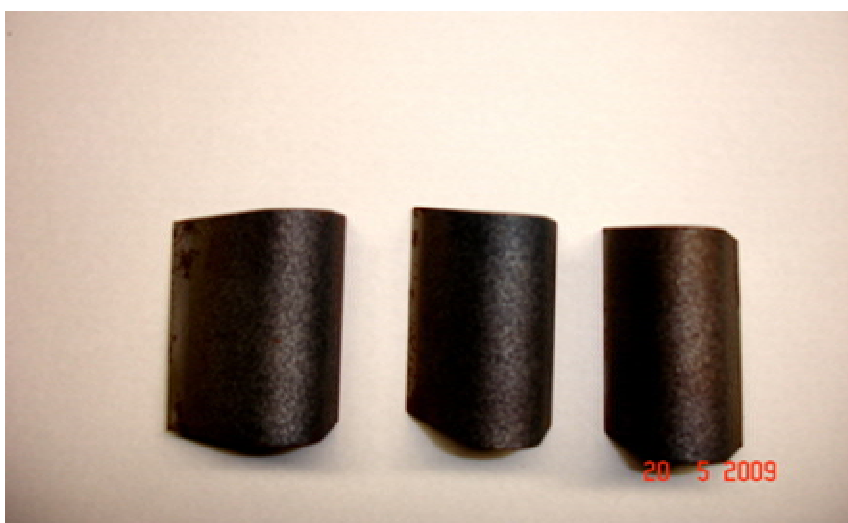


Figura 29: Chapas que sofreram ensaio de dobramento (aspersão 1).

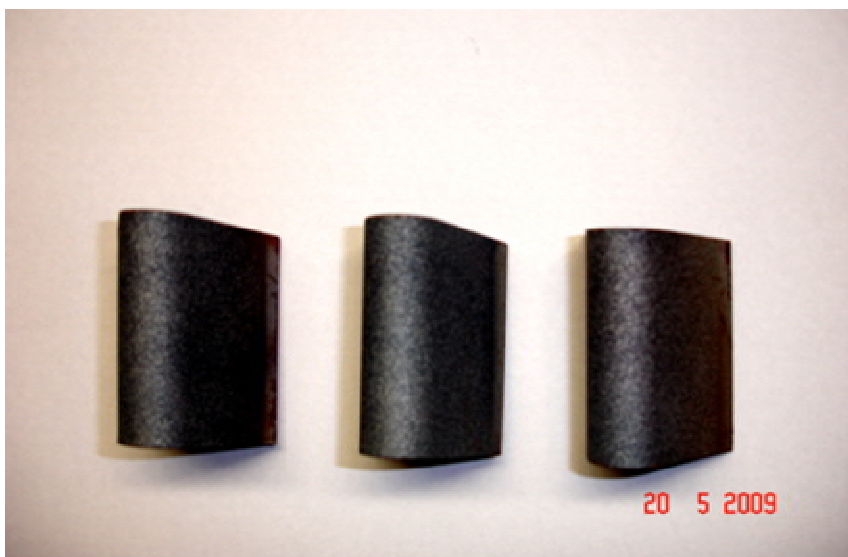


Figura 30: Chapas que sofreram ensaio de dobramento (aspersão 2).

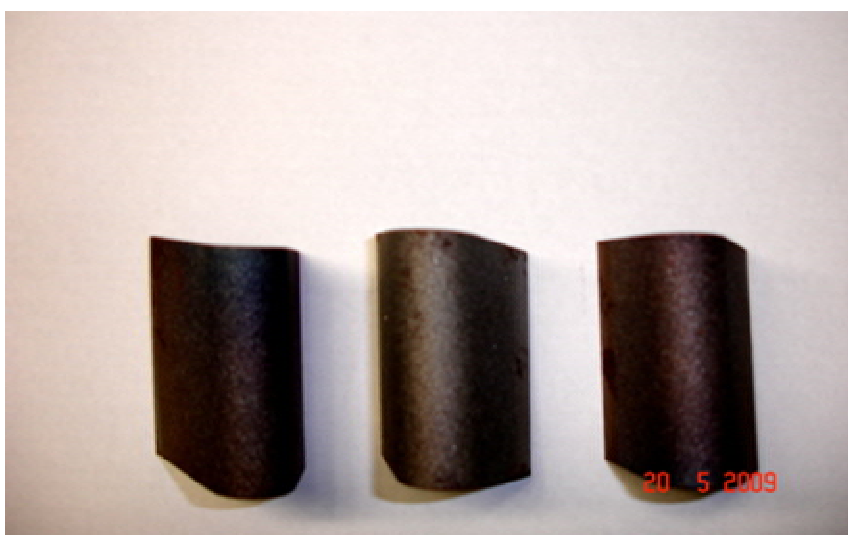


Figura 31: Chapas que sofreram ensaio de dobramento (aspersão 3).

De acordo com a norma Petrobras N-2568, o revestimento não pode ter indícios de delaminação, trincamento grosseiro e “disbonding” (deslocamento do revestimento).

Os corpos de provas submetidos ao ensaio de dobramento apresentados nas Figuras 29, 30 e 31, não apresentaram nenhum desses defeitos citados.

Então, como os revestimentos apresentaram excelentes resultados em relação à aderência e à coesão, considerou-se que o processo utilizado foi qualificado como aprovado para revestir os corpos de prova.

4.2 REVESTIMENTOS COM 10% DE ALUMÍNIO E 90% DE FERRO

Os dois corpos de prova com esta proporção de mistura, denominados Amostra 3A e Amostra 3B, foram analisados por Microscopia Ótica (MO), por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia por Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS). Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.2.1 Análise Microscópica dos Revestimentos 10Al90Fe

As Figuras 32 a 35 mostram imagens obtidas por MO das camadas de revestimentos formadas pela aspersão térmica a chama oxiacetilênica da mistura de pós de ferro e de alumínio sobre substrato de aço carbono.

Na camada de revestimento que aparece entre o baquelite e o substrato, pode-se observar a presença de “panquecas” (formação típica da aspersão térmica) constituídas de alumínio, de ferro e de intermetálicos Fe-Al.

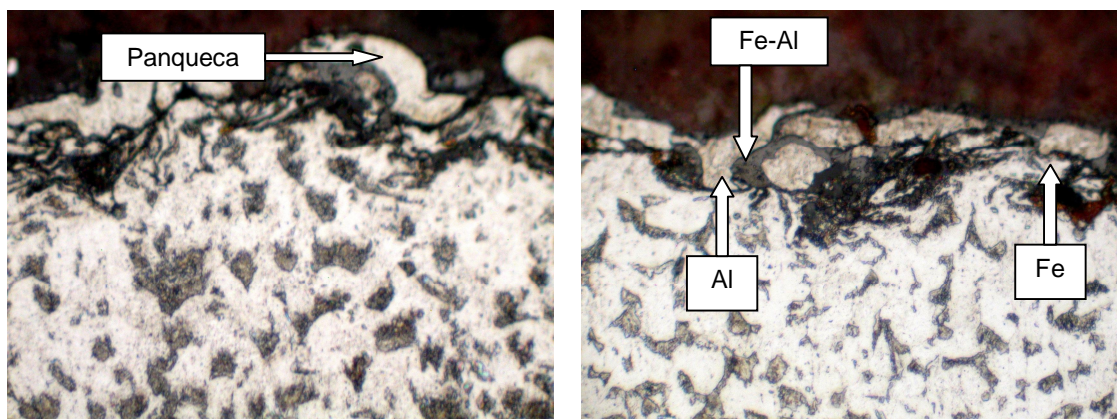
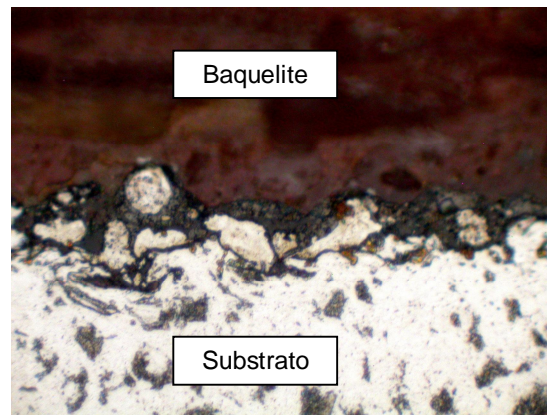


Figura 32: Amostra 3A – Substrato de aço e revestimento - MO - aumento 500x.

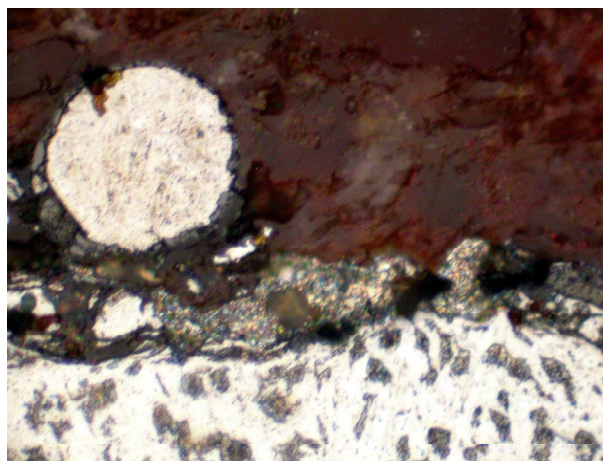


100x



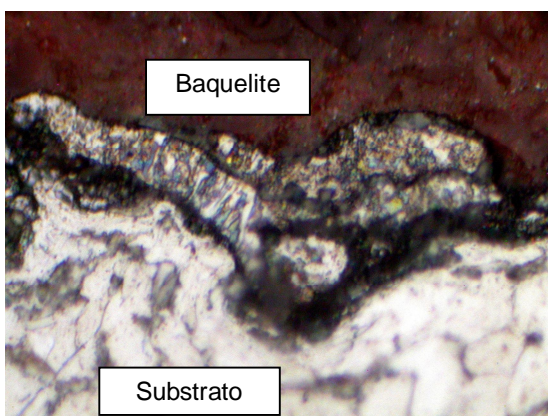
500x

Figura 33: Amostra 3B - Substrato de aço e revestimento – MO - aumento 100x e 500x.

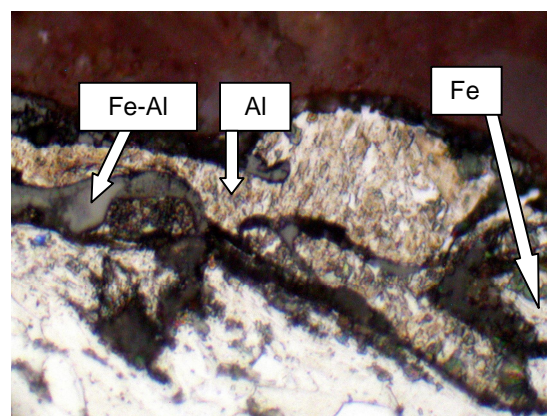


1000x

Figura 34: Amostra 3B - Substrato de aço, revestimento e baquelite – MO aumento 1000x.



3A



3B

Figura 35: Amostras 3A e 3B – Revestimento e intermetálicos Fe-Al - MO aumento 1000x .

Nas figuras acima é possível observar-se, em geral, a presença de regiões com a presença de intermetálicos Fe-Al bem aderidos ao substrato e às partículas de Al e de Fe.

A Figura 36 apresenta a imagem da amostra 3A, obtida por MEV. Nesta imagem é possível visualizar o aspecto da camada de revestimento com a presença ferro e de alumínio não difundidos juntamente com intermetálicos Fe-Al formados.

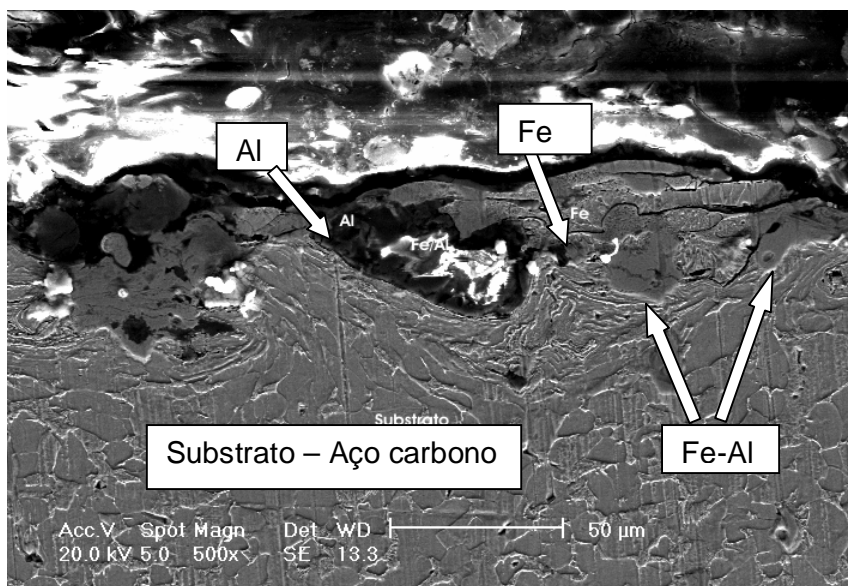


Figura 36: Demonstração em MEV de intermetálicos Fe-Al (Amostra 3A).

A EDS realizada na amostra 3A, no ponto indicado, na Figura 36, pela presença de intermetálico Fe-Al, é apresentada na Figura 37.

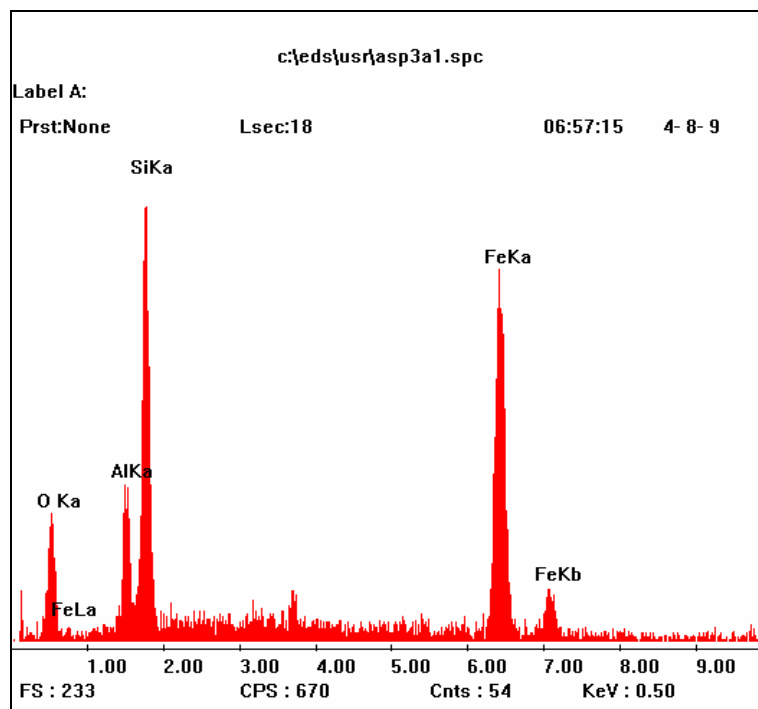


Figura 37: EDS – Amostra 3A

Neste ponto analisado da amostra 3A, os percentuais atômicos dos elementos encontrados foram: 37% Fe, 12% Al, 27% Si, 24% O.

Estes resultados confirmam a formação dos intermetálicos Fe-Al visualizados em MO e MEV, além de óxidos e poros normalmente presentes em revestimentos aplicados por aspersão térmica.

A presença de silício foi explicada pela existência de incrustações de resíduos de lixa posteriormente encontrados nesta amostra.

Nesta Figura 36, é importante destacar a região onde tem sinais claros de difusão de Al no substrato de aço, pela presença de intermetálicos Fe-Al, visto na EDS da Figura 37.

A Figura 38 apresenta a imagem da amostra 3B, obtida por MEV. Nesta imagem é possível visualizar o aspecto da camada de revestimento com a presença ferro e alumínio não difundidos juntamente com intermetálicos Fe-Al formado.

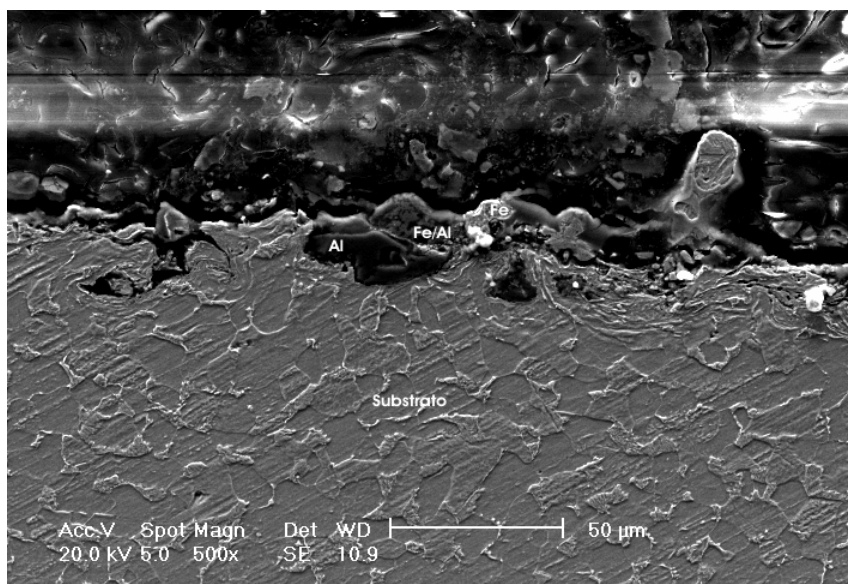


Figura 38: Demonstração em MEV do intermetálico Fe-Al (amostra 3B)

A EDS realizada na amostra 3B, no ponto indicado, na Figura 38, pela presença de intermetálicos Fe-Al, é apresentada na Figura 39.

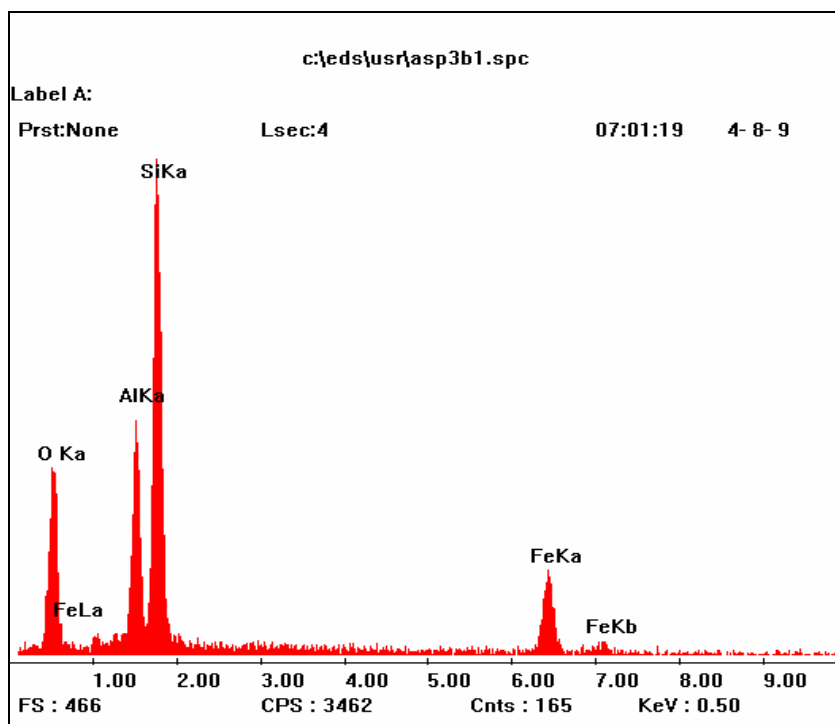


Figura 39: EDS - Amostra 3B

Neste ponto analisado da amostra 3B, assim como na amostra 3A, foram encontrados os elementos: ferro, alumínio, silício e oxigênio.

Estes resultados confirmam a formação dos intermetálicos Fe-Al visualizados em MO e MEV, além de óxidos normalmente presentes em revestimentos aplicados por aspersão térmica.

A presença de silício foi atribuída à existência de resíduos de lixa posteriormente encontrados, e por este motivo, desta amostra decidiu-se não coletar valores semiquantitativos dos elementos presentes.

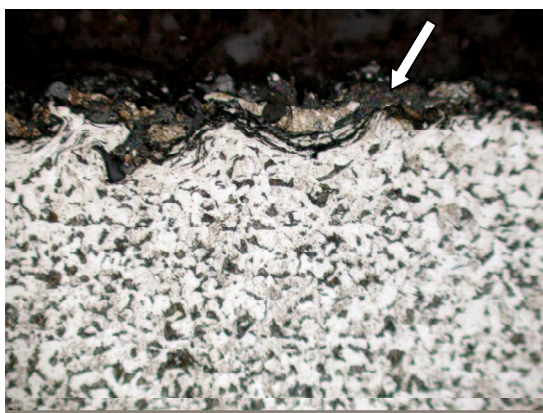
4.3 REVESTIMENTOS COM 15% DE ALUMÍNIO E 85% DE FERRO

Os dois corpos de prova com esta proporção de misturas foram denominados Amostra 1A e Amostra 1B e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

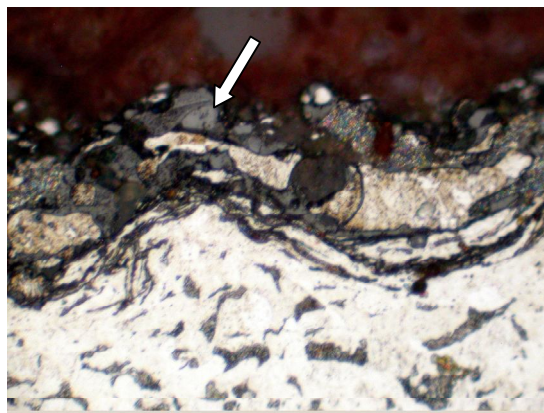
4.3.1 Análise Microscópica dos Revestimentos 15Al85Fe

As Figuras 40, 41 e 42 mostram as imagens obtidas por MO das camadas de revestimentos formadas pela aspersão térmica a chama oxiacetilênica, da mistura pós de ferro e de alumínio sobre substrato de aço carbono.

No revestimento observa-se o aspecto típico do ferro, do alumínio e dos intermetálicos Fe-Al. Nestas imagens, os intermetálicos Fe-Al são observados em tons de cinza evidenciados por setas brancas.



100x



500x

Figura 40: Amostra 1A – Intermetálicos Fe-Al formados - MO (aumento 100x e 500x).

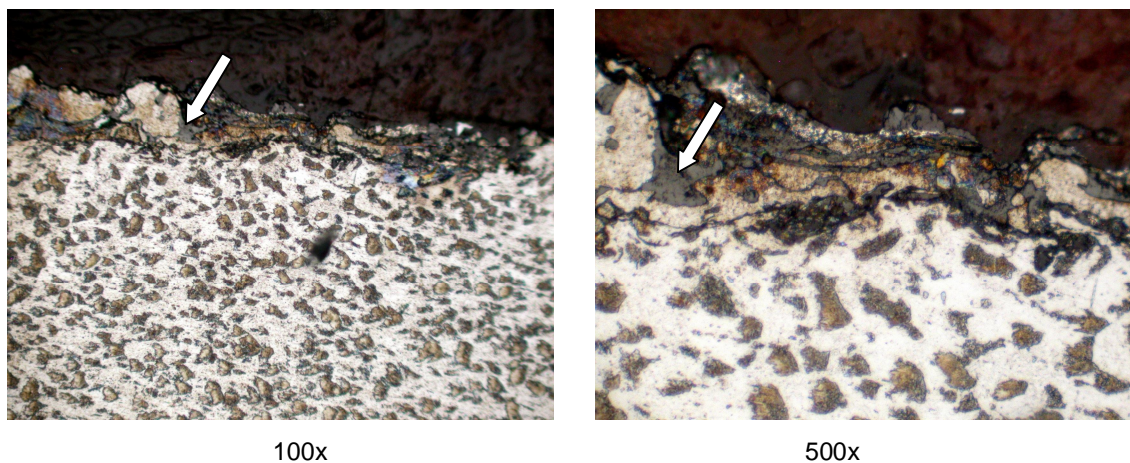


Figura 41: Amostra 1B – Intermetálicos Fe-Al formados - MO (aumento 100x e 500x).

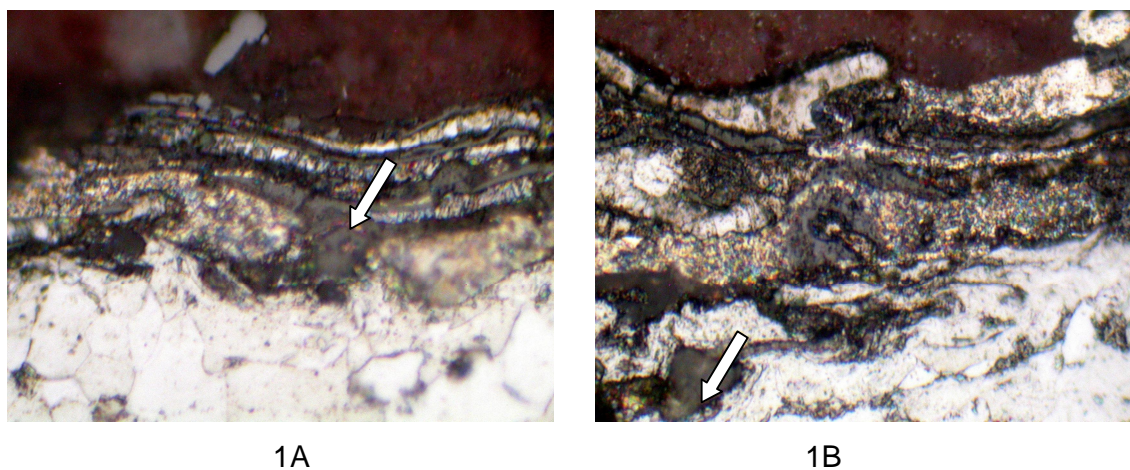


Figura 42: Amostras 1A e 1B – Intermetálicos Fe-Al formados – MO (aumento 1000x).

As Figuras 43 e 44 apresentam imagens da amostra 1A, obtida por MEV com ampliação de 1000 vezes e 2000 vezes, respectivamente. Nestas imagens, é possível visualizar o aspecto da camada de revestimento com a presença ferro e de alumínio não difundidos juntamente com intermetálicos Fe-Al formados.

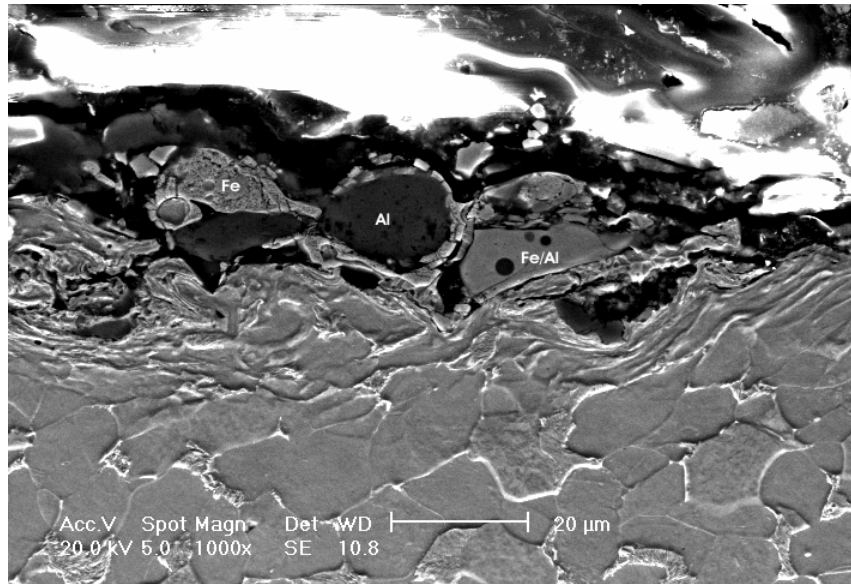


Figura 43: Demonstração em MEV (1000x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 1A).

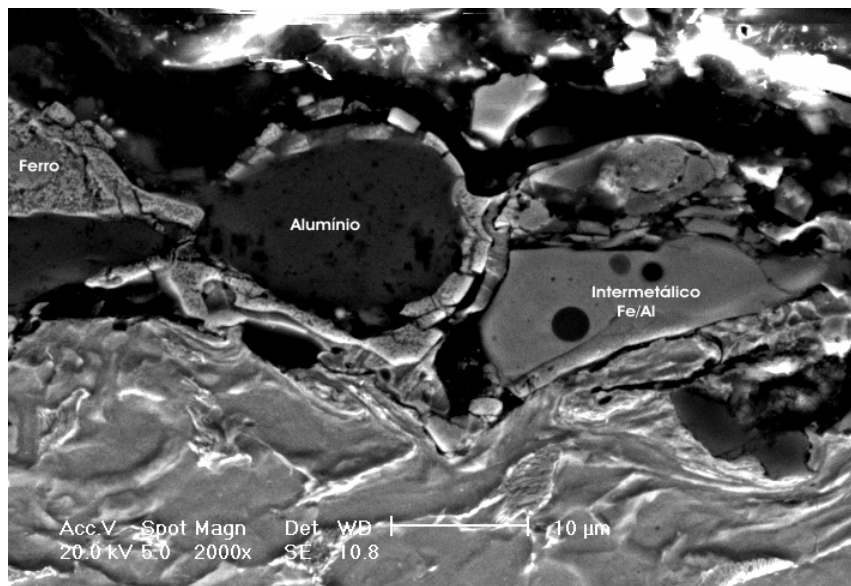


Figura 44: Demonstração em MEV (2000x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 1A).

A Figura 45 mostra resultados obtidos por EDS na Amostra 1A, no ponto indicado, na Figura 44, pela presença de intermetálicos Fe-Al.

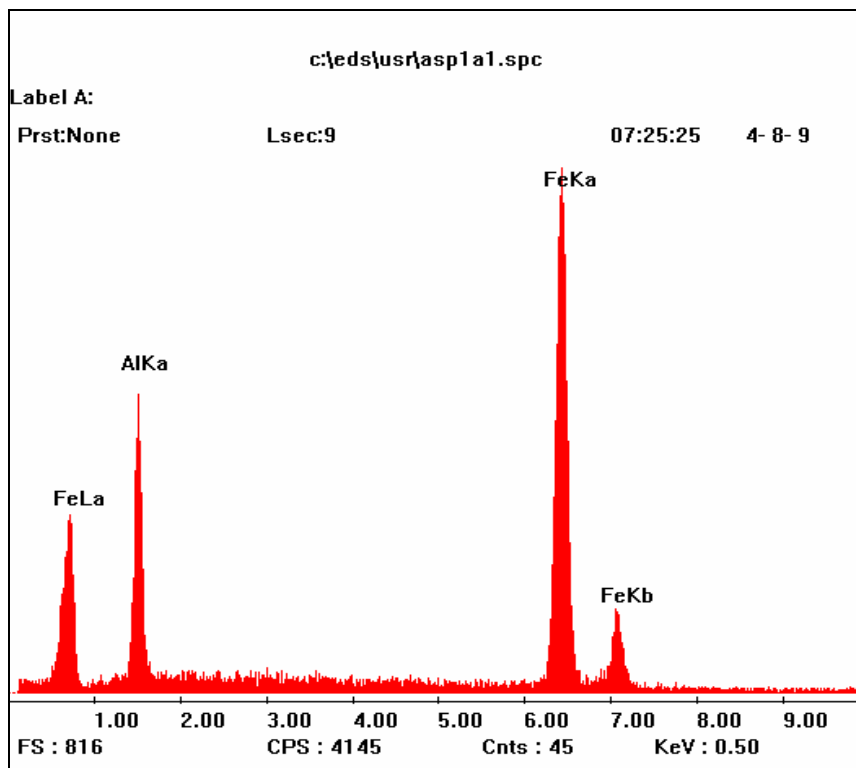


Figura 45: EDS – Amostra 1A.

Neste ponto analisado da amostra 1A, os percentuais atômicos dos elementos encontrados foram: 68% Fe e 32% Al.

Estes resultados confirmam a formação dos intermetálicos Fe-Al visualizados em MO e MEV e considerando-se o percentual de alumínio, de acordo com a literatura, trata-se possivelmente do intermetálico FeAl.

A Figura 46 apresenta uma imagem da amostra 1B, obtida por MEV com ampliação de 1215 vezes. Nesta imagem é possível visualizar o aspecto da camada de revestimento com a presença ferro e de alumínio não difundidos juntamente com intermetálicos Fe-Al formados.

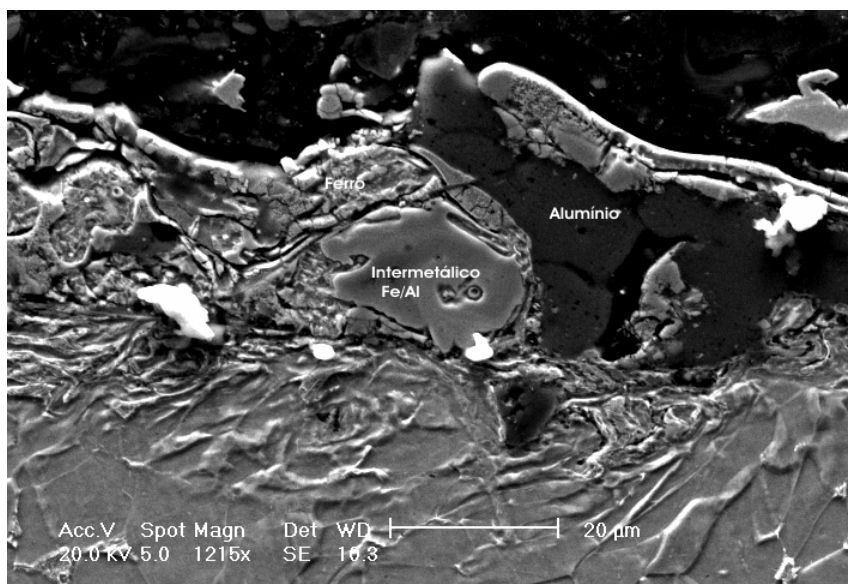


Figura 46: Demonstração em MEV de intermetálicos Fe-Al - Amostra 1B.

A Figura 47 mostra resultados obtidos por EDS na Amostra 1B, num primeiro ponto da região indicada, na Figura 46, pela presença de intermetálicos Fe-Al.

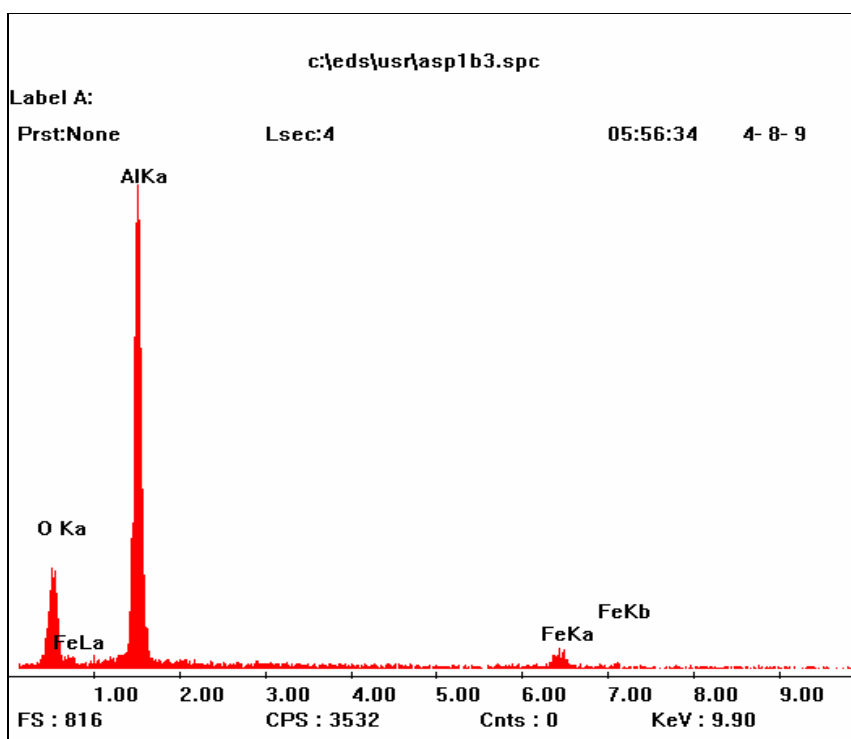


Figura 47: EDS – Amostra 1B – Medição 1.

Neste primeiro ponto analisado da amostra 1B, os percentuais atômicos dos elementos encontrados foram: 4% Fe, 50% Al e 46% O.

Estes resultados indicaram a presença de óxido de alumínio, o que é normal em revestimentos realizados por aspersão térmica.

A Figura 48 mostra resultados obtidos por EDS na Amostra 1B, num segundo ponto da região indicada, na Figura 46, pela presença de intermetálicos Fe-Al.

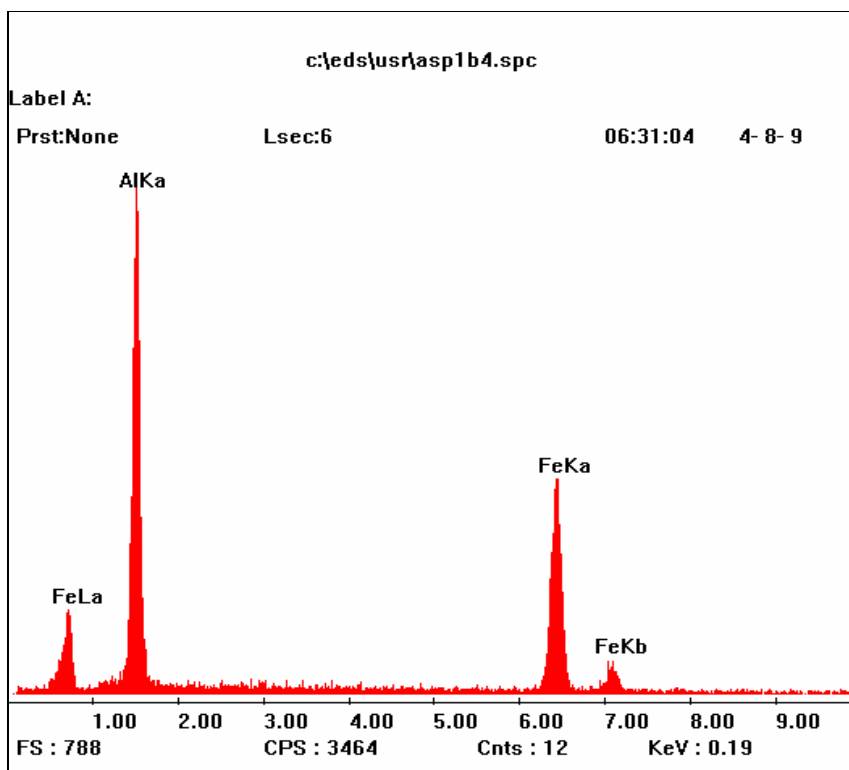


FIGURA 48: EDS – Amostra 1B – Medição 2.

Neste segundo ponto analisado da amostra 1B, os percentuais atômicos dos elementos encontrados foram: 34%Fe e 66% Al.

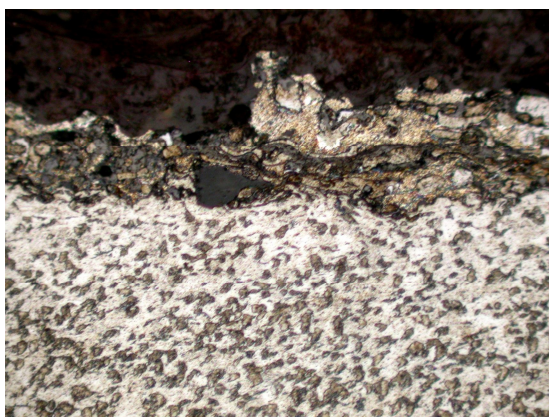
Estes resultados confirmam a formação dos intermetálicos Fe-Al visualizados em MO e MEV e considerando-se o percentual de alumínio, de acordo com a literatura, trata-se possivelmente do intermetálico Fe_2Al_7 .

4.4 REVESTIMENTOS COM 20% DE ALUMÍNIO E 80% DE FERRO

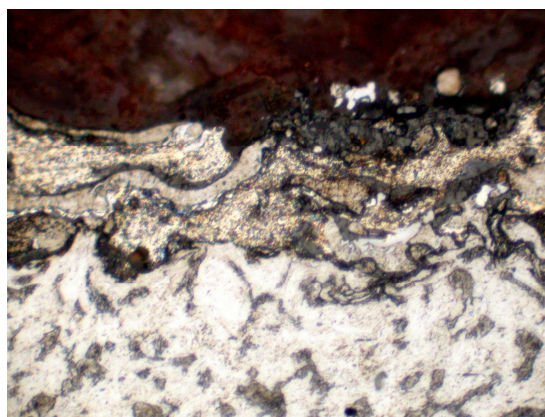
Os dois corpos de prova com esta proporção de mistura foram denominados Amostra 2A e Amostra 2B e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.4.1 Análise Microscópica dos Revestimentos 20Al80Fe

As Figuras 49, 50 e 51 mostram as imagens obtidas por MO das camadas de revestimentos formadas pela aspersão térmica a chama oxiacetilênica da mistura de pós de ferro e de alumínio sobre o substrato de aço carbono.



100x

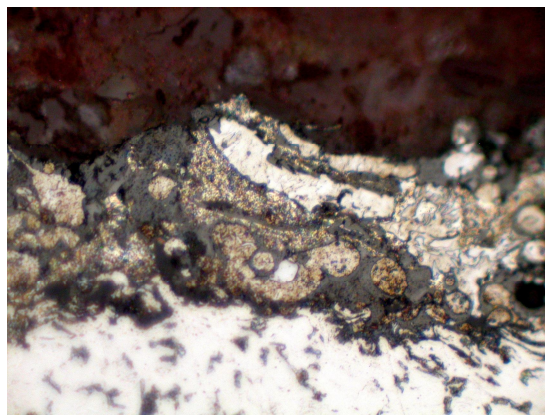


500x

Figura 49: Amostra 2A – Intermetálicos Fe-Al formados - MO (aumento 100x e 500x).



100x



500x

Figura 50: Amostra 2B – Intermetálicos Fe-Al formados - MO (aumento 100x e 500x).

No revestimento, observa-se o aspecto típico do ferro, do alumínio e dos intermetálicos Fe-Al, evidenciados na Figura 51.

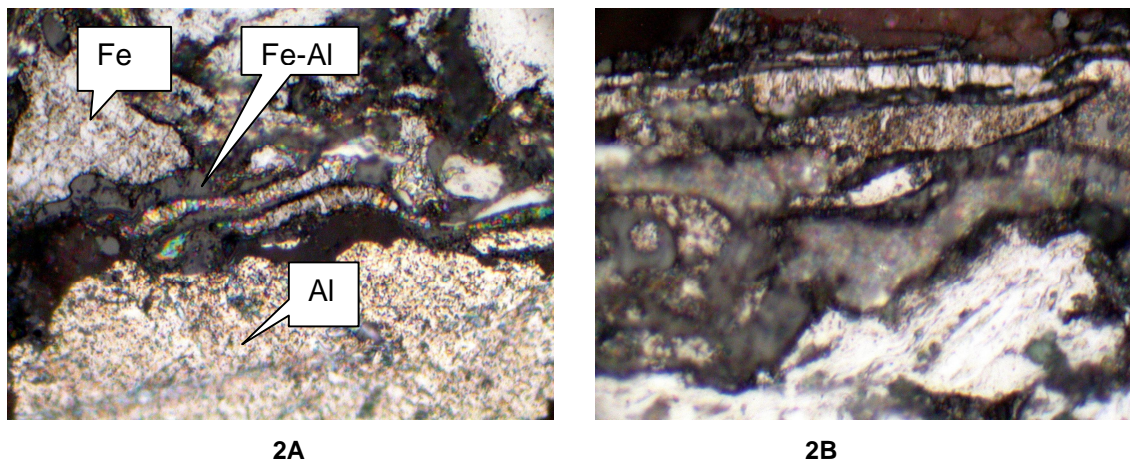


Figura 51: Amostras 2A E 2B – Ferro, Alumínio e Intemetálicos Fe-Al formados (MO - 1000x).

As Figuras 52 e 53 apresentam imagens da amostra 2A, obtida por MEV com ampliação de 500 vezes e 1000 vezes, respectivamente. Nestas imagens, é possível visualizar o aspecto da camada de revestimento com a presença ferro e de alumínio não difundidos juntamente com intermetálicos Fe-Al formados.

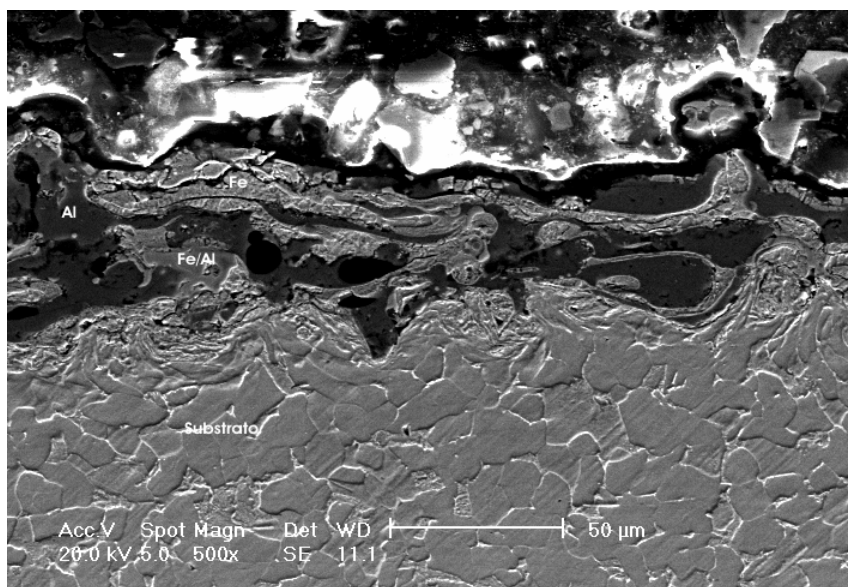


Figura 52: Demonstração em MEV (500x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 2A).

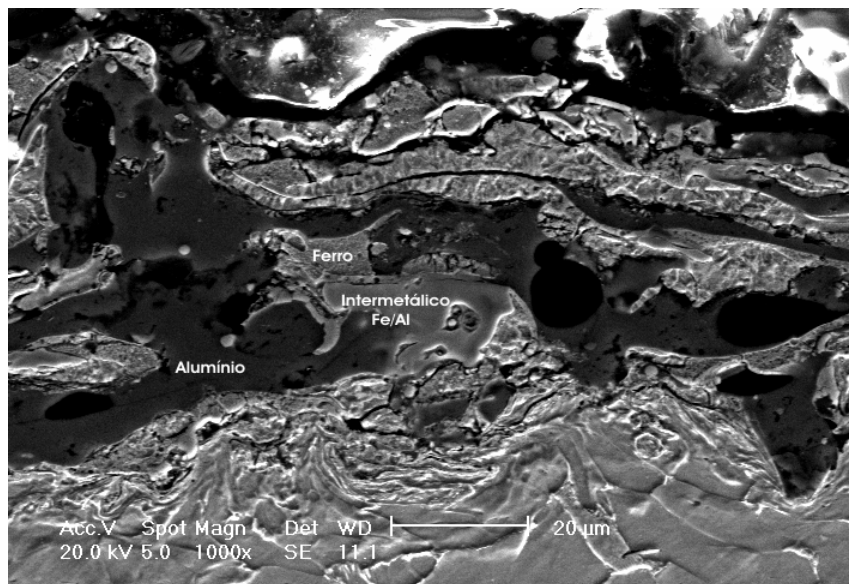


Figura 53: Demonstração em MEV (1000x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 2A).

A Figura 54 mostra resultados obtidos por EDS na Amostra 2A, no ponto indicado, na Figura 53, pela presença de intermetálicos Fe-Al.

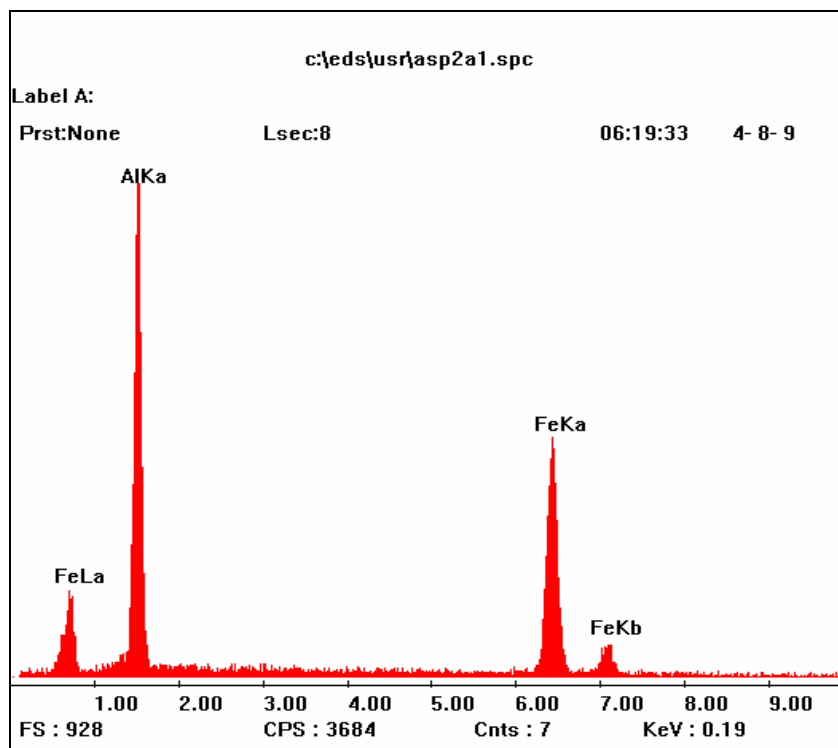


Figura 54: EDS - Amostra 2A.

Neste ponto analisado da amostra 2A, os percentuais atômicos dos elementos encontrados foram: 59% Al e 41% Fe.

Estes resultados confirmam a formação dos intermetálicos Fe-Al visualizados em MO e MEV e considerando-se o percentual de alumínio, de acordo com a literatura, trata-se possivelmente do intermetálico FeAl_3 .

A Figura 55 apresenta imagem da amostra 2B, obtida por MEV com ampliação de 1000 vezes. Nesta imagem é possível visualizar o aspecto da camada de revestimento com a presença ferro e de alumínio não difundidos juntamente com intermetálicos Fe-Al formados.

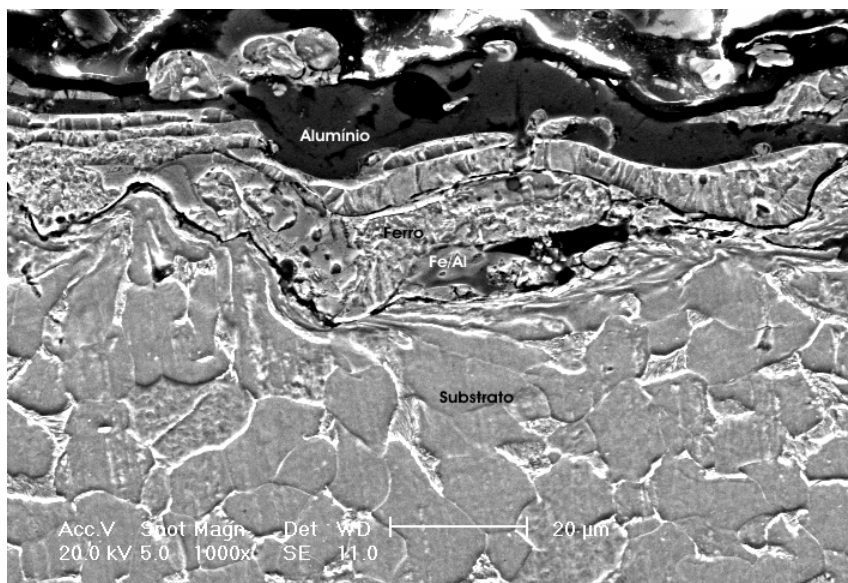


Figura 55: Demonstração em MEV (1000x) de intermetálicos Fe-Al (Amostra 2B).

A Figura 56 mostra resultados obtidos por EDS na Amostra 2B, no ponto indicado, na Figura 55, pela presença de intermetálicos Fe-Al.

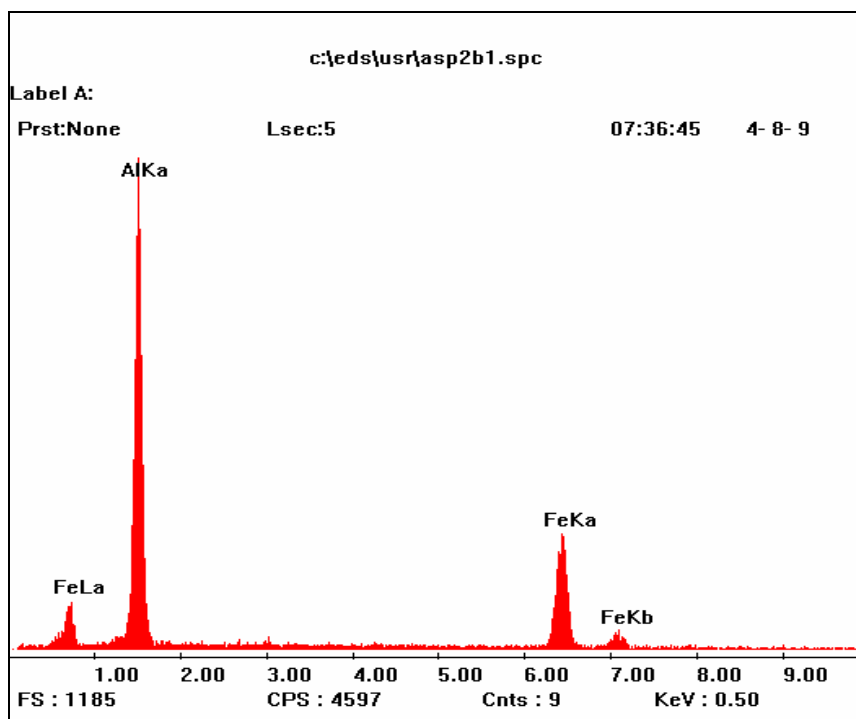


Figura 56: EDS – Amostra 2B.

Neste ponto analisado da amostra 2B, os percentuais atômicos dos elementos encontrados foram: 29% Fe e 71% Al.

Estes resultados confirmam a formação dos intermetálicos Fe-Al visualizados em MO e MEV.

4.5 RESULTADOS SEMIQUANTITATIVOS AGRUPADOS.

Os valores aproximados dos resultados obtidos nas análises semiquantitativas de elementos nas diversas amostras, foram agrupados e apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Análise Semiquantitativa de Elementos.

Amostra	Elemento	Proporção	Percentual em Peso [%]	Percentual Atômico [%]
1A	Al	0,085	19	32
	Fe	0,915	81	68
1B Medição 1	O	0,189	32	46
	Al	0,671	58	50
	Fe	0,141	10	4
1B Medição 2	Al	0,288	46	66
	Fe	0,712	54	34
2A	Al	0,258	41	59
	Fe	0,742	59	41
2B	Al	0,410	54	71
	Fe	0,590	46	29
3A	O	0,053	11	24
	Si	0,154	22	27
	Al	0,053	9	12
	Fe	0,740	58	37
3B	Não foram obtidos resultados.			

4.6 DISCUSSÃO

Em todas as amostras analisadas por meio de MO e MEV, foram visualizados diferentes intermetálicos Fe-Al formados em diferentes quantidades, dimensões e distribuições.

Nas amostras 2A e 2B verificou-se uma maior quantidade de intermetálicos formados, seguidos pelas amostras 1A e 1B e por último as amostras 3A e 3B.

Os resultados semiquantitativos de elementos obtidos por EDS cujos valores são apresentados na Tabela 13 confirmam a presença de intermetálicos Fe-Al em todas as amostras. No entanto, os diferentes percentuais atômicos de ferro e de alumínio encontrados nas amostras demonstram que diferentes intermetálicos Fe-Al foram formados no processo de revestimento por aspersão térmica a chama pó.

Comparando os dados apresentados na Tabela 13 com dados obtidos na literatura estudada (MASSALSKI, 1990; LISON, 1998; GUIMARAENS, 2007), é

possível se deduzir que estes diferentes intermetálicos Fe-Al formados apresentam composições que variam desde aqueles ricos em ferro como, por exemplo, o Fe_3Al até os ricos em alumínio como, por exemplo, o Fe_2Al_7 , passando por composições intermediárias tais como o FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 .

5 CONCLUSÃO

Após análise e discussão dos resultados, resgatou-se a primeira e mais geral pergunta proposta neste trabalho, ou seja: É possível se obter “*in situ*”, por meio de aspersão térmica a chama oxiacetilênica sem refusão posterior, a formação de compostos intermetálicos Fe-Al sobre um substrato de aço-carbono, se o material depositado for um pó metálico composto por ferro e alumínio?

Com base em análises morfológicas, microestruturais e semiquantitativas dos revestimentos obtidas respectivamente por MO, MEV e EDS, nas seis amostras, concluiu-se que:

1. ***Sim, é possível se obter “in situ”, por meio de Aspersão Térmica a Chama Oxiacetilênica sem refusão posterior, a formação de compostos intermetálicos Fe-Al sobre um substrato de aço-carbono, se o material depositado for um pó metálico composto de ferro e alumínio.***

Ainda com base nessas análises, concluiu-se também que:

2. ***Entre as diferentes proporções de misturas testadas, a formação de intermetálicos Fe-Al ocorreu de forma mais intensa, quando se utilizou a mistura composta por 20% Al + 80% Fe. Em segundo lugar, em termos de intensidade de formação de intermetálicos Fe-Al tem-se a mistura composta por 15% Al + 85% Fe e, em terceiro lugar, classifica-se a mistura composta por 10% Al + 90% Fe.***
3. ***Nas camadas aspergidas, juntamente com os intermetálicos Fe-Al formados, estão presentes alumínio e ferro não difundidos, além de óxidos e poros.***
4. ***A formação de intermetálicos Fe-Al ocorreu de forma descontínua e não homogênea.***

Finalmente, ainda é possível se concluir que:

5. ***É necessário aumentar o nível de energia e/ou o tempo de aquecimento dos pós de Al e Fe no processo de revestimento a fim de que os pós adquiram maior temperatura na chama e com isso facilite a difusão entre os elementos e, por consequência,***

fornecer melhores condições para a formação de camadas contínuas e homogêneas de intermetálicos Fe-Al.

- 6. Para responder as demais perguntas propostas nos objetivos deste trabalho, será necessário primeiro que se alcance a formação dessas camadas contínuas e homogêneas de intermetálicos.*
- 7. Este trabalho gerou uma contribuição no sentido do desenvolvimento da aplicabilidade da aspersão térmica a chama pó como processo viável para a obtenção, “in situ”, de revestimentos com intermetálicos Fe-Al sobre substratos de aço carbono.*

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A evolução dos resultados alcançados neste trabalho consiste em se alcançar a formação, “in situ”, de uma camada ***contínua e homogênea*** de intermetálicos Fe-Al, revestindo-se um substrato de aço carbono, por meio da aspersão térmica de pós de ferro e de alumínio misturados.

Neste sentido, sugerem-se alguns trabalhos futuros relacionados ao aumento do nível de energia térmica absorvida pelas partículas dos metais difusíveis, tais como:

- Aumentar o pré-aquecimento a uma temperatura em torno de 400 °C;
- Reduzir o fluxo do pó e aumentar o número de passes;
- Aquecer o gás de transporte;
- Reduzir a espessura dos revestimentos.
- Utilizar processos com maior nível de energia de impacto, como por exemplo, HVOF, D-GUN ou Plasma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM Handbook, **Alloy Phase Diagrams**, ASM International, v.3, p 2.44 e 2.49. 1999.

ASM Handbook, **Structural Intermetallics**, Desk Edition.

ASM Handbook, **Surface Engineering**, Desk Edition, v. 5. 1994.

BAKKER, H. **Diffusion in Solid Metals and Alloys**. Numerical Data and Functional relationship in Science and Technology, v. 26, p 220-221. 1990.

BENAMATI G. **Effects of Heat Treatment and Cooling rate on Microstructural and Mechanical Characteristics of Aluminide Coatings on MANET Steel**. Journal of Nuclear Materials. v. 230, p. 214-218. 1996.

BERGE VAN DEN, F. M. J. **Thermal Spray Processes: an overview**. Advanced Materials & Processes, v. 154, n. 6, p. 31-34. 1998.

BLANCO, E.; HOPKINSON, B.; **Experience with Naphtenic Acid Corrosion in Refinery Destillation Process Units**. Corrosion Paper 99. 1999.

BOSE, A. **Intermetallic Compounds**. Advances in Particulate Materials, 1 ed., Newton, Butterworth-Heinemann, p. 214-271. 1995.

CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. United States of America, 4 ed. 1997.

CAPRA, A. R. **Desenvolvimento de Intermetálicos Fe-Al através de Aspersão Térmica e Tratamento Posterior**. Dissertação de Mestrado, 137 p., Curitiba, Brasil. 2005.

CORREA, L. A. **Resistência da Liga Ferro-Alumínio à Corrosão pelo Ácido Naftênico**. Boletim Técnico Petrobrás, Jan/Mar, Rio de Janeiro, Brasil, v. 33, p.73-79. 1990.

COSTA, JR. C.; CALDINE, S. R., **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aneis Pall em Torre de Destilação a Vácuo**. Comunicação interna Cenpes/Petrobras PD-12/88. Rio de Janeiro, Brasil, 1990.

DANILOV, B. **The Control of Corrosion in Refinery Vacuum Plants**. Anti-Corrosion, v. 22, n. 8, p. 3-6. 1975.

DEEVI, S.C.; SIKKA,V.K.; LIU, C.T. **Processing, Properties, and Applications of Nickel and Iron Aluminides**. Progress in Materials Science, v. 42, p. 177-192. 1997.

DORFMAN, M. R.; **Thermal Spray**. Advanced Materials & Processes, v. 160, n. 10, p. 66-68. 2002.

DOS SANTOS, I. **Corrosão por Ácidos Naftênicos em Unidades de Destilação Atmosférica e a Vácuo**. Relatório Interno Petróbras/REPLAN, 1992.

FIAMONCINI, F.; DA COSTA, C. E.; FOLGUERAS, M. V. **Síntese do Intermetálico Fe₃Al por moagem de alta energia**. 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica. Cusco, 23 a 25 de Outubro de 2007. Universidade do Estado de Santa Catarina – Udesc - CCT – Joinville, Brasil, 2007.

GABETTA, G.; MANCINI, N.; MONTANARI, L.; **Preliminary Results of a Project on Crude Oil Corrosion**, Corrosion paper. 2003.

GLASBRENNER, H. **Comparison of Microstructure and Formation of Intermetallic Phases on F82H-mod. and MANET II**. Journal of Nuclear Materials, v. 258-263, p. 1173-1177. 1998.

GODLEWSKA, E.; SZCZEPANIK, S.; MANIA, R.; KRAWIARZ, J.; KOZIŃSKI, S.; **FeAl Materials from Intermetallic Powders**. University of Mining and Metallurgy, Poland. 2002.

GUIMARAENS, E.; LAUKANT, H.; GLATZEL, U. **Metallurgical characterization of aluminium steel joints joined by laser weld-brazing process using different filler materials and welding parameters**. University of Bayreuth, Germany. 2007.

GUTZEIT, J. **Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries**. Materials Performance, v. 16, n. 10, p. 24. 1997.

GUY, A.G.; **Ciência dos Materiais**. 1ed. USP. São Paulo, 418p. 1980.

HELLER, J. J., **Corrosion of Refinery Equipment by Naphthenic Acid**. Mater. Prot., v.2, n.9, p. 90-96, 1963.

HOEHNE, K. **Haftvermittelnde Schichten beim thermischen Spritzen von Metallen**. Schweißtechnik, vol.35, N°. 11, p.497-499. Berlin35, 1985.

JAYARAMAN, A. **Naphthenic Acid Corrosion in Refineries a Rewiew**. Revue de L'Institute Francais du Pétrole, v. 41, n. 22. 1986.

KAPUSTA, S. D.; OOMS, A.; SMITH, A.; BERG, F. VAN DER.; FORT, W.; **Safe Processing of Acid Crudes**, Corrosion paper. 2004.

KNOW, S.; LEE, J.; **Interface Morphology Between the Aluminide Layer and from Sustrate in the Hot Dipping Aluminizing process**. S.P.I. 1981.

KOBAYASHI, S.; YAKOU, T. **Control of Intermetallic Compound Layers at Interface Between Steel and Aluminium by Diffusion-treatment**. Materials Science e Engineering, v. 338, p 44-53. 2002.

KREPSKI R. P.; **Thermal Spray: Coating Applications in the Chemical Process Industries**. Materials Technology Institute of Chemical Process Industries, Inc, by NACE 2, 8p. 1993.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R.; **Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações**. Artliber Editora, São Paulo, 1 ed, 148p. 2001.

LISON R.; **Wege zum Stoffschluss über Schweiss und Lötprozesse** – DVS-Verlag GmbH. 1998.

LIU, C. T.; **Ni₃Al Aluminide Alloys**. Structural Intermetallics - Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, p. 365-377. 1993.

MASSALSKI, T. B. **Binary Alloy Phase Diagrams**, Second Edition, v. 1, p. 147. 1990.

MCGILL, W. A.; WEINBAUM, M. J.; **Aluminum Vapor Diffused Steels Resist Refinery Corrosion**, Materials Protection and Performance, v. 11, n.7, p. 28-32. 1972.

MCGILL, W. A.; WEINBAUM, M. J.; **Alonized Heat Exchanger Tubes Give Good High Temperature Service**, Materials Performance, v. 17, n.1, p. 16-20. 1978.

MESSER, B.; TARLETON, B.; BEANTON, M.; FHILLIPS, T.; **New Theory for Naphthenic Acid Corrosivity of Athabasca Oilsands Crudes**, Corrosion paper. 2004.

MORIGANA, T.; Jpn. Inst. Metals, v.19, p.578. 1955.

Norma ASTM **B 117/90**: Standard Test Method of Salt Spray (FOG) Testing, p.19-25. 1990

Norma ASTM **D 664/95**: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. 1995.

Norma ASTM **D 974/97**, Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. 1997.

Norma SWEDISH STANDARD **SIS 0559900/1967** (Stockholm: Korrosions-Institutet). 1967.

Norma NACE. **RM 01/70**. Visual Standart for Surfaces of New Steel Airblast. Cleaned with Sand Abrasive. 1970.

ODEN, L.L.; KRUG, M. P.; MCCUNE, R. A. **Analysis of Vapor - Aluminum - Diffused Stainless Steels**. Report of Investigations 8629. 1989.

OKI, S.; **Diffusion process between thermal sprayed aluminum and the base metals**, p. 231-240. 1992.

PAREDES, R. S. C. **Estudo de Revestimentos de Alumínio Depositados por Três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço Contra Corrosão Marinha**. Tese de Doutorado, UFSC. 1998.

PAREDES, R. S. C.; BUSCHINELLI, A; PAES, M. T. P. **Propriedades dos Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica**. In: IV Congresso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica – CIDIM99, Santiago, v.1 e 2. p. 200-236, 1999.

PAREDES R. C.; RODRIGUEZ, R. M. P. H.; BOND, D.; DA SILVA, P. S. C. P.; LIMA, D. F. B. **Comparação da obtenção de Intermetálicos Fe-Al através de Aspersão Térmica com alumínio e Alonização**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, RJ. 2002.

PAREDES, R. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; CAPRA, A. R. **Formação de Intermetálicos Fe-Al Através de Aspersão Térmica**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN. 2002.

PAREDES, R. S. C.; CAPRA, A.; DA SILVA, P. S. C. P. **Revestimentos Protetores contra Corrosão a Corrosão pelo Ácido Naftênico**. Relatório Técnico Projeto Repronaf. 275p. 2003.

PAREDES, R. S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; AMICO, S. **The Effect of Rugosite and Substratum Pre-heating on the Morphology of Aluminum Coating Deposited by Thermal Spray**. Surface and Coating Technology, Elsevier, v. 200, p. 3050 – 3055, 2006.

PETROBRÁS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., **Norma N-2568**: Seleção e aplicação (por aspersão térmica) do alumínio, zinco e suas ligas como revestimento anticorrosivo. 1996.

PIEHL, R. L., **Naphthenic Acid Corrosion in Crude Destillation Units**". Materials Performance, p. 37. 1998.

SAMPSON, E. R. **Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection**: An Overview, Coatings & Linings, v. 36, n. 12, p. 27-29. 1997.

SIKKA, V. K.; VISWANATHAN, S.; MCKAMEY, C. G.; **Development and Commercialization Status of Fe₃Al-based Intermetallics Alloys**. Structural Intermetallics, Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, p. 483-491. 1993.

SILVÉRIO, R. B.; PAREDES, R. C.; OLIVEIRA A. S. C. M. **Iron Aluminide Alloy Development Using Plasma Transferred Arc Coating Process**. COBEM 2003.

SKIPPINS, J.; BELL, K.; KRONK, J.; BAGDASARIN, A.; JOHNSON, D. **High Acid Crude**, Chevron Texaco. 2002.

TEMIZEL, G.; ÖZENBAS, M. **Intermetallic Phase Formation at Fe-Al Film Interfaces**. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Middle East Technical University, Turkey. 2006.

THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, **Intermetallic Alloy Development - A Program Evaluation**. National Academy, Washington, D. C., United States of America, p. 7-51. 1997.

THORPE, M. L. **Thermal Spray**. Advanced Materials & Processes, p.50-61. 1993.

WEINBAUM, M. J. et al. **Alonizing to Prevent Corrosion in the HPI Sulfur Recovered Plant**. International Conference Sulphur 87, Houston - Texas. 1987.

XINGIANG, W.; Erosion-corrosion of Various Oil-refining Materials in Naphthenic Acid. Wear, v. 256, p. 133-144. 2003.